

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004102

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-231250
Filing date: 06 August 2004 (06.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/004102

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 8 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 3 1 2 5 0
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

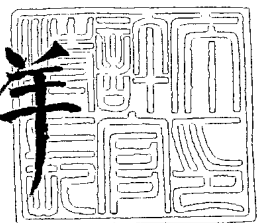
J P 2 0 0 4 - 2 3 1 2 5 0

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



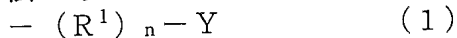
出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 6 6 6 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14719
【提出日】 平成16年 8月 6日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08F 14/22
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 荒木 孝之
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 小谷 哲浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117112
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 秋山 文男
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 83289
 【出願日】 平成16年 3月22日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0315433

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデンの単独重合体からなる薄膜の形成方法であって、式 (1) :



(式中、 R^1 は 2 価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない ; n は 0 または 1 ; Y は機能性官能基) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が 3 ~ 100 であるフッ化ビニリデン単独重合体を基材に適用して、I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体からなる薄膜を形成することを特徴とするフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法。

【請求項 2】

薄膜中の I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体が、IR 分析法により算出されるフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜中の I 型、II 型および III 型結晶構造を有するそれぞれのフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率に着目したとき、I 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率が、(数式 1) :

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{II 型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 1})$$

および (数式 2) :

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{III 型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 2})$$

のいずれの関係をも満たすものである請求項 1 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 3】

前記式 (1) 中の Y が、有機材料および/または無機材料からなる基材の表面との密着性をフッ化ビニリデン単独重合体に付与することのできる官能基である請求項 1 または 2 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 4】

前記式 (1) 中の Y が、有機材料および/または無機材料からなる基材の表面にフッ化ビニリデン単独重合体を自己組織化可能な官能基である請求項 1 または 2 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 5】

前記式 (1) 中の Y が、フッ化ビニリデン単独重合体同士を結合し得る官能基である請求項 1 または 2 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 6】

前記式 (1) 中の Y が、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{SH}$ および/または $-\text{SiX}_{3-n}\text{R}^6_n$ (n は 0 ~ 2 の整数 ; R^6 は CH_3 または C_2H_5 ; X は $-\text{OR}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{NH}_{3-m}\text{R}^7_m$ 、 $-\text{OCN}$ またはハロゲン原子 (ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 、 m は 0 ~ 3 の整数)) である請求項 4 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 7】

前記式 (1) 中の Y が、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ または $-\text{OCCCCl}=\text{CH}_2$ である請求項 5 記載の薄膜の形成方法。

【請求項 8】

フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が 3 ~ 100 である I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化薄膜を基材上に有することを特徴とする積層体。

【請求項 9】

フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が 3 ~ 100 である I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有することを特徴とする積層体。

【請求項 10】

薄膜中の I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体が、IR 分

析法により算出されるフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜中の I 型、II 型および III 型結晶構造を有するそれぞれのフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率に着目したとき、I 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率が、(数式 1) :

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{II 型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 1})$$

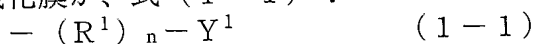
および(数式 2) :

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{III 型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 2})$$

のいずれの関係をも満たすものである請求項 8 または 9 記載の積層体。

【請求項 11】

I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化膜が、式 (1-1) :



(式中、 R^1 は 2 価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない ; n は 0 または 1 ; Y^1 は、 $-SH$ および / または $-SiX_{3-n}R^6_n$ (n は 0 ~ 2 の整数 ; R^6 は CH_3 または C_2H_5 ; X は $-OR^7$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-NH_{3-m}R^7_m$ 、 $-OCN$ またはハロゲン原子 (ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 、 m は 0 ~ 3 の整数)) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が 3 ~ 100 であるフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化膜である請求項 8 記載の積層体。

【請求項 12】

I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜が、式 (1-2) :



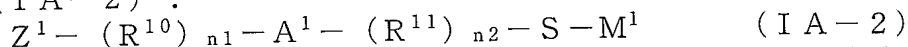
(式中、 R^1 は 2 価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない ; n は 0 または 1 ; Y^2 は、 $-CH=CH_2$ 、 $-OCOCH=CH_2$ 、 $-OCOCF=CH_2$ 、 $-OCOC(CH_3)=CH_2$ または $-OCOC(Cl)=CH_2$) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が 3 ~ 100 であるフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜である請求項 9 記載の積層体。

【請求項 13】

請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の積層体からなる強誘電体デバイス。

【請求項 14】

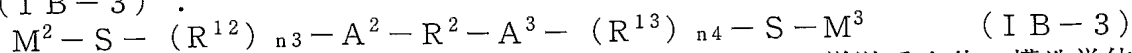
式 (IA-2) :



(式中、 A^1 は数平均重合度が 3 ~ 100 のフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位 ; Z^1 はポリフルオロアルキル基またはアルキル基 ; R^{10} および R^{11} は同じかまたは異なり、2 価の有機基、ただし I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない ; $n1$ および $n2$ は同じかまたは異なり 0 または 1 ; M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子) で示されるフッ化ビニリデン単独重合体。

【請求項 15】

式 (IB-3) :



(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なるフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位であり、 A^2 および A^3 の合計の数平均重合度が 3 ~ 100 である ; R^2 は 2 価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない ; R^{12} および R^{13} は同じかまたは異なり、2 価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない ; $n3$ および $n4$ は同じかまたは異なり 0 または 1 ; M^2 および M^3 は同じかまたは異なり、水素原子またはアルカリ金属原子) で示されるフッ化ビニリデン単独重合体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化ビニリデン単独重合体薄膜の形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、I型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体からなる薄膜の形成方法に関する。また、基材密着性、自己組織化性、重合体結合性などの機能性を有するI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体からなる薄膜と基材とからなる積層体、それを用いた強誘電性デバイス、さらには新規フッ化ビニリデン単独重合体にも関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー型の強誘電材料は、セラミックなどの無機系強誘電材料に対して、フレキシブル、軽量、加工性が良く安価といった長所を有している。その代表的なものとして、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)やフッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン(VdF/TrFE)共重合体といったフッ化ビニリデン系重合体が知られている。

【0003】

ところでPVdFは大きく分けてI型(β 型とも言う)、II型(α 型)およびIII型(γ 型)の3種の結晶構造が存在し、そのうち充分大きな強誘電性を発現できるのはI型結晶のみである。

【0004】

従来、ラジカル重合法で製造した高分子量体のPVdFはII型結晶構造を形成し、そのままでは強誘電性は示さない。II型結晶構造のPVdFをI型結晶に変換するためには、フィルムの延伸・熱処理工程や、またキャスト時における高圧急冷など複雑な後工程が必要となる。

【0005】

松重らは、II型の結晶構造を有するフッ化ビニリデンオリゴマー： $\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$ (数平均重合度 $n=17$) を用いて、I型結晶構造のフッ化ビニリデンオリゴマーの薄膜形成について検討している(非特許文献1)。

【0006】

しかしながら松重らはフッ化ビニリデンオリゴマーの末端がヨウ素原子であるものでしか検討していない。

【0007】

奥居らは、 CCl_4 を連鎖移動剤(テローゲン)として用い、ジノルマルパーオキシジカーボネートを触媒としてラジカル重合して得たフッ化ビニリデンオリゴマー： $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ (数平均重合度 $n=9$) について結晶構造解析を行っており、このものがI型(β 型)結晶構造とIII型(γ 型)結晶構造の混合物であること、さらに結晶融点 T_m を2点(74°C と 110°C)有することを報告している(非特許文献2、非特許文献3)。しかしながら奥居らは末端が塩素原子であるものでしか検討していない。

【0008】

その他、連鎖移動剤(テローゲン)としてメタノールを用いる重合方法により末端に水酸基を導入する方法があるが(非特許文献4)、単に重合方法についての検討がされているだけであり、強誘電特性を発現できるI型(β 型)の結晶構造をもつ単独重合体を純度良く、また効率良く製造する方法は示されていない。もちろん薄膜の形成に関しては全く検討されていない。

【0009】

【非特許文献1】 M&BE 最前線: M&BE Vol. 11, No. 2, 145 (2000)

【非特許文献2】 Polymer Journal, Vol. 30, No. 8, pp 659-663 (1998)

【非特許文献3】 POLYMER Vol. 38, No. 7, pp 1677-168

出証特 2005-3036668

3 (1997)

【非特許文献4】Macromol. Chem. Phys., 199, pp1271-1289 (1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の第一の目的は、種々の基材に適用可能であり、また多様な機能を有するI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法を提供することにある。

【0011】

本発明の第二の目的は、各種の機能を与え得るI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の自己組織化膜またはフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有する積層体を提供することにある。

【0012】

本発明の第三の目的は、新規なフッ化ビニリデン単独重合体を提供することにある。

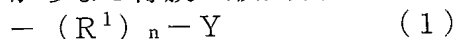
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは鋭意研究を行なった結果、I型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の末端を機能性官能基にすることに着目し、基材への密着性や自己組織化性、得られる薄膜の強度や耐熱性を向上させることが可能になることを見出した。

【0014】

すなわち本発明は、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデンの単独重合体からなる薄膜の形成方法であって、式(1)：



(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； n は0または1； Y は機能性官能基)で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体を基材に適用して、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体からなる薄膜を形成することを特徴とするフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法に関する。

【0015】

かかる薄膜中のI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体は、IR分析法により算出されるフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜中のI型、II型およびIII型結晶構造を有するそれぞれのフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率に着目したとき、I型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率が、(数式1)：

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式1})$$

および(数式2)：

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{III型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式2})$$

のいずれの関係をも満たすことが好ましい。

【0016】

前記式(1)中の Y としては、有機材料および／または無機材料からなる基材の表面との密着性をフッ化ビニリデン単独重合体に付与することのできる官能基、有機材料および／または無機材料からなる基材の表面にフッ化ビニリデン単独重合体を自己組織化可能な官能基、またはフッ化ビニリデン単独重合体同士を結合し得る官能基が好ましくあげられる。

【0017】

例えば自己組織化可能な官能基としては、前記式(1)中の Y が、 $-SH$ および／または $-SiX_{3-n}R^n$ (n は0～2の整数； R^6 は CH_3 または C_2H_5 ； X は $-OR^7$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-NH_{3-m}R^7_m$ 、 $-OCN$ またはハロゲン原子(ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 、 m は0～3の整数))であるもの、フッ化ビニリデン単独重合体同士を結合し得る官能基としては、前記式(1)中の Y が、 $-CH=CH_2$ 、 $-OCOCH$

$=CH_2$ 、 $-OCCOCF=CH_2$ 、 $-OCCOC(CH_3)=CH_2$ または $-OCCCCI=CH_2$ であるものが好ましく例示できる。

【0018】

本発明はまた、フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化薄膜を基材上に有することを特徴とする積層体に関する。

【0019】

さらに本発明は、フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有することを特徴とする積層体にも関する。

【0020】

これらの積層体において、薄膜中のI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体は、上記(数式1)および(数式2)のいずれの関係をも満たすことが好ましい。

【0021】

また、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化薄膜を基材上に有する積層体にあつては、自己組織化薄膜が、式(1-1)：

$$-(R^1)_n-Y^1 \quad (1-1)$$

(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； n は0または1； Y^1 は $-SH$ および／または $-SiX_{3-n}R^n$ (n は0～2の整数； R^6 は CH_3 または C_2H_5 ； X は $-OR^7$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-NH_{3-m}R^7_m$ 、 $-O$ 、 CN またはハロゲン原子 (ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 、 m は0～3の整数)) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化薄膜であることが好ましい。

【0022】

また、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有する積層体にあつては、フッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜が、式(1-2)：

$$-(R^1)_n-Y^2 \quad (1-2)$$

(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； n は0または1； Y^2 は、 $-CH=CH_2$ 、 $-OCCOCH=CH_2$ 、 $-OCCOCF=CH_2$ 、 $-OCCOC(CH_3)=CH_2$ または $-OCCCCI=CH_2$) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜であることが好ましい。

【0023】

本発明はさらに、上記の積層体からなる強誘電体デバイスにも関する。

【0024】

なお、式(IA-2)：

$$Z^1-(R^{10})_{n1}-A^1-(R^{11})_{n2}-S-M^1 \quad (IA-2)$$

(式中、 A^1 は数平均重合度が3～100のフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位； Z^1 はポリフルオロアルキル基； R^{10} および R^{11} は同じかまたは異なり、2価の有機基、ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； $n1$ および $n2$ は同じかまたは異なり0または1； M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子) で示されるフッ化ビニリデン単独重合体、および式(IB-3)：

$$M^2-S-(R^{12})_{n3}-A^2-R^2-A^3-(R^{13})_{n4}-S-M^3 \quad (IB-3)$$

(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なるフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位であり、 A^2 および A^3 の合計の数平均重合度が3～100である； R^2 は2価の有機基、た

しフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； R^{12} および R^{13} は同じかまたは異なり、2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； $n3$ および $n4$ は同じかまたは異なり0または1； M^2 および M^3 は同じかまたは異なり、水素原子またはアルカリ金属原子）で示されるフッ化ビニリデン単独重合体はいずれも文献・特許未記載の新規化合物である。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、種々の基材に適用可能であり、また多様な機能を有するI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法を提供することができる。かかる方法では、従来の方法のほか、比較的簡便な方法（被覆条件、手法など）でも、種々の基材にI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜を形成できる。

【0026】

また本発明によれば、各種の機能を与え得るI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の自己組織化膜またはフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有する積層体を提供することができる。

【0027】

またさらに本発明によれば、上記の発明に有用な新規なフッ化ビニリデン単独重合体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

つぎに本発明を具体的に説明する。

【0029】

まず本発明の薄膜の形成方法は、前記のとおり、片末端または両末端に機能性官能基を有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体を用いて、基材上にI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体からなる薄膜を形成する方法である。

【0030】

本発明の方法によると、KBrやKClなどの特定の基材だけでなくあらゆる基材に対して適用できる点で、また末端の官能基を選択することにより種々の機能を薄膜に付与できる点で好ましいものである。また、被覆方法や条件として、通常利用されている条件を用いた手法を採用可能な点で好ましい。ただし、極低温といった特殊な塗布条件下での被覆を排除するものではない。

【0031】

その結果、本発明の方法で得られた薄膜はI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体を単独または主成分とするものであって、薄膜自体に、分極処理等によって強誘電性を発現する能力を付与できたり、基材密着性、自己組織化性、強度、耐熱性などを付与し得るものである。

【0032】

本発明の薄膜形成に用いられるフッ化ビニリデン単独重合体は、それ自体I型結晶構造を単独または主成分とするもの、または後処理によってI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体となり得るものであり、特に、形成された薄膜中のI型、II型およびIII型結晶構造をそれぞれ有するフッ化ビニリデン単独重合体に着目したとき、I型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体がII型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体よりも高い比率で存在し、かつIII型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体よりも高い比率で存在することが好ましい。

【0033】

フッ化ビニリデン単独重合体のI型結晶構造は、重合体分子中の1つの主鎖炭素に隣り合う炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子がそれぞれトランスの立体配位（TT型構造）、つまり隣り合う炭素原子に結合するフッ素原子と水素原子が炭素－炭素結合の方向から見て180度の位置に存在することを特徴とする。

【0034】

本発明において I 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体は、1つの重合体分子全体が T T 型構造を有していてもよいし、また重合体分子の一部が T T 型構造を有するものであってもよく、かつ少なくとも 4 つの連続するフッ化ビニリデン単量体単位のユニットにおいて上記 T T 型構造の分子鎖を有するものを示すものである。いずれの場合も T T 型構造の部分が T T 型の主鎖を構成する炭素-炭素結合は平面ジグザグ構造をもち、C-F₂、C-H₂結合の双極子能率が分子鎖に対して垂直方向の成分を有している。I 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体について I R 分析を行なうと、1274 cm⁻¹、1163 cm⁻¹ および 840 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析においては 2θ = 21 度付近に特徴的なピークを有する。

【0035】

なお、I R 分析において、I 型結晶構造の特性吸収は認められるが実質的に II 型結晶構造および III 型結晶構造の特性吸収が認められないものを「全 I 型結晶構造」という。

【0036】

フッ化ビニリデン単独重合体の II 型結晶構造は、重合体分子中のある 1 つの主鎖炭素に結合するフッ素原子（または水素原子）に対し、一方の隣接する炭素原子に結合した水素原子（またはフッ素原子）がトランスの位置にあり、なおかつもう一方（逆側）に隣接する炭素原子に結合する水素原子（またはフッ素原子）がゴーシュの位置（60度の位置）にあり、その立体構造の連鎖が 2 つ以上連続して有すること

[外 1]

(TG \overline{TG} 型構造)

を特徴とするものであって、分子鎖が

[外 2]

TG \overline{TG}

型で C-F₂、C-H₂ 結合の双極子能率が分子鎖に垂直方向と平行方向とにそれぞれ成分を有している。II 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体について I R 分析を行なうと、1212 cm⁻¹、1183 cm⁻¹ および 762 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析においては 2θ = 17.7 度、18.3 度および 19.9 度付近に特徴的なピークを有する。

【0037】

なお、I R 分析において、II 型結晶構造の特性吸収は認められるが実質的に I 型結晶構造および III 型結晶構造の特性吸収が認められないものを「全 II 型結晶構造」という。

【0038】

フッ化ビニリデン単独重合体の III 型結晶構造は、T T 型構造と T G 型構造が交互に連続して構成された立体構造

[外 3]

TG \overline{TG}

を有することを特徴とし、分子鎖が

[外 4]

T₃G $\overline{T_3G}$

型で C-F₂、C-H₂ 結合の双極子能率が分子鎖に垂直方向と平行方向とにそれぞれ成分を有している。III 型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体について I R 分析を行なうと、1235 cm⁻¹ および 811 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析においては 2θ = 18 度付近に特徴的なピークを有する。

【0039】

なお、通常、III 型結晶構造は I 型結晶構造および／または II 型結晶構造と混在する形

でその存在が確認される。

【0040】

本発明で「I型結晶構造を主成分とする」とは、好ましくは、I型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体の存在比率が、つぎの(数式1)および(数式2)のいずれの関係をも満たすものをいう。

【0041】

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式1})$$

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{III型}) > 50 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式2})$$

【0042】

I型、II型およびIII型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の確認や存在比率については、X線解析やIR分析法など種々の方法で分析できるが、本発明において、フッ化ビニリデン単独重合体中のI型結晶構造の含有率 $F(I)$ は、IR分析により測定したチャートの各結晶構造の特性吸収のピーク高さ(吸光度 A)から、以下の方法により算出する。

【0043】

(1) I型とII型の混合物中のI型の含有率(重量%。 $F(I) \times 100$)の算出

(1-1) 計算式

Beerの法則： $A = \epsilon b C$

(式中、 A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数、 b は光路長、 C は濃度)から、I型結晶構造の特性吸収の吸光度を A^I 、II型結晶構造の特性吸収の吸光度を A^{II} 、I型結晶のモル吸光係数を ϵ^I 、II型結晶のモル吸光係数を ϵ^{II} 、I型結晶の濃度を C^I 、II型結晶の濃度を C^{II} とすると、

$$A^I / A^{II} = (\epsilon^I / \epsilon^{II}) \times (C^I / C^{II}) \quad (1-a)$$

ここで、モル吸光係数の補正係数 $(\epsilon^I / \epsilon^{II})$ を $E^{I/II}$ とすると、I型結晶構造の含有率 $F(I) (= C^I / (C^I + C^{II}))$ は、

【0044】

【数1】

$$F(I) = \frac{\frac{1}{E^{I/II}} \times \frac{A^{II}}{A^I}}{1 + \frac{1}{E^{I/II}} \times \frac{A^{II}}{A^I}} = \frac{A^I}{E^{I/II} A^{II} + A^I} \quad (2-a)$$

【0045】

となる。

【0046】

したがって、補正係数 $E^{I/II}$ を決定すれば、実測したI型結晶構造の特性吸収の吸光度 A^I とII型結晶構造の特性吸収の吸光度 A^{II} から、I型結晶構造の含有率 $F(I)$ を算出できる。

【0047】

(1-2) 補正係数 $E^{I/II}$ の決定方法

全I型結晶構造のサンプル(図1)と全II型結晶構造のサンプル(図2)とを混合してI型結晶構造の含有率 $F(I)$ が分かっているサンプルを調製し、IR分析する。得られたチャートから各特性吸収の吸光度(ピーク高さ) A^I および A^{II} を読み取る(図3)。

【0048】

ついで上記式 (2-a) を $E^{I/II}$ について解いた式 (3-a) :

【0049】

【数2】

$$E^{I/II} = \frac{A^I \times (1 - F(I))}{A^{II} \times F(I)} \quad (3-a)$$

【0050】

に代入して、補正係数 $E^{I/II}$ を求める。混合比を変えたサンプルについて繰り返し行なって補正係数 $E^{I/II}$ を求め、それらの平均値として 1.681 を得た。

【0051】

I 型結晶構造の特性吸収として 840 cm^{-1} を用い (参考文献: バックマンら、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、50 巻、10 号 (1979) (Bachmann et al., J. Appl. Phys., Vol.50, No.10(1979)))、同文献から II 型結晶構造の特性吸収として 763 cm^{-1} を用いた。

【0052】

(2) I 型と III 型の混合物中の I 型の含有率 $F(I)$

III 型結晶構造のみからなる物質が得にくいので、II 型と III 型の混合物を標準物質として使用する。

【0053】

(2-1) まず、II 型と III 型の標準混合物中の III 型結晶構造の含有率を上記式 (2-a) において A^I および A^{II} をそれぞれ A^{III} および A^{III} とし、II 型と III 型の混合物における補正係数 $E^{II/III}$ を文献 (エス・オサキら、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス: ポリマー フィジクス エディション、13 巻、pp 1071-1083 (1975) (S. OSAKI et al., J. POLYMER SCIENCE: Polymer physics Edition, Vol.13, pp1071-1083 (1975))) から 0.81 とし、II 型と III 型の標準混合物の IR チャート (図 4) から読み取った A^{II} および A^{III} を代入して算出した ($F(III) = 0.573$)。III 型結晶構造の特性吸収として 811 cm^{-1} を用いた (参考文献: バックマンら、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、50 巻、10 号 (1979))。

【0054】

(2-2) ついで、III 型の含有率が判明した II 型と III 型の標準混合物と全 I 型結晶構造の物質を所定の割合で混合し、I 型の含有率 $F(I)$ が判っている I 型と II 型と III 型の混合物を調製し、この混合物を IR 分析してチャート (図 5) から A^I および A^{III} を読み取り、上記式 (3-a) (ただし、 A^{II} を A^{III} とする) から補正係数 $E^{I/III}$ ($\epsilon^I / \epsilon^{III}$) を算出する。II 型と III 型の標準混合物と I 型のみの物質混合比を変えたサンプルについて繰り返し行なって補正係数 $E^{I/III}$ を求め、それらの平均値として 6.758 を得た。

【0055】

(2-3) この補正係数 $E^{I/III} = 6.758$ を用い、上記式 (2-a) (ただし、 A^{II} を A^{III} とする) から I 型と III 型の混合物中の I 型の含有率 $F(I)$ を求める。

【0056】

本発明の形成方法で得られる薄膜中のフッ化ビニリデン単独重合体の好ましいものとしては、つぎの数式:

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{II 型}) > 60 \text{ 重量\%}$$

および

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{III 型}) > 60 \text{ 重量\%}$$

のいずれの関係をも満たすものであり、より好ましくは、下式 (数式 3) および (数式 4) のいずれの関係をも満たすものである。

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{II 型}) > 70 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 3})$$

$$100 \geq \text{I 型} / (\text{I 型} + \text{III 型}) > 70 \text{ 重量\%} \quad (\text{数式 4})$$

【0057】

さらには、つぎの数式:

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型}) > 80 \text{ 重量\%}$$

および

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{III型}) > 80 \text{ 重量\%}$$

のいずれの関係をも満たすものが好ましく、これらは分極処理によって高い強誘電特性を発現できる点で好ましい。

【0058】

またさらに、I型結晶の存在比率は、式:

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型} + \text{III型}) > 50 \text{ 重量\%}$$

の関係にあるのが好ましく、より好ましくは、式:

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型} + \text{III型}) > 70 \text{ 重量\%}$$

特に好ましくは、式:

$$100 \geq \text{I型} / (\text{I型} + \text{II型} + \text{III型}) > 80 \text{ 重量\%}$$

の関係を有するものである。

【0059】

つぎに、本発明において、フッ化ビニリデン単独重合体が末端に有する式(1):



(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない; n は0または1; Y は機能性官能基)で示される部位について説明する。

【0060】

R^1 は2価の有機基(ただし、フッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない)である。 R^1 の2価有機基として具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等のアルキレン基; メチレンオキシエチレン基、メチレンオキシプロピレン基、エチレンオキシプロピレン基等のアルキレンオキシアルキレン基; フェニレンエチレン基、フェニレンプロピレン基、フェニレンブチレン基等のアリーレンアルキレン基; フェニレンオキシエチレン基、フェニレンオキシプロピレン基等のアリーレンオキシアルキレン基などが例示され、好ましくはエチレン基およびプロピレン基である。またこれらの基の一部の水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい。

【0061】

Y で示される機能性官能基は化学結合を含む相互作用をフッ化ビニリデン単独重合体に付与する機能をもつ官能基のことである。この機能性官能基をフッ化ビニリデン単独重合体の片末端または両末端に存在させることにより、フッ化ビニリデン単独重合体に、薄膜を形成するための基材と化学結合を含む相互作用をもたせるようにしたり(基材密着能)、自己組織化を可能にしたり(自己組織化能)、またはフッ化ビニリデン単独重合体同士を結合させる機能(重合体結合能)をもたせるようにすることができる。

【0062】

ここでいう化学結合を含む相互作用とは、共有結合、イオン性結合、配位結合、水素結合を生じる相互作用のことであり、その結果として、基材密着能、自己組織化能、重合体結合能が発現する。こうした機能性官能基としては、ヘテロ原子を含む原子団から構成される官能基が好ましくあげられる。

【0063】

共有結合性のある官能基としては、具体的にはアセチレン基、アクリロイル基、アルデヒド基、アミノ酸基、芳香族系エーテル基、カーボネート基、環状酸無水物基、環状アミン基、環状カーボネート基、環状エーテル基、環状イミド基、環状イミノエーテル基、環状オレフィン基、環状硫化物基、ジアミン基、ジカルボン酸基、ジエン基、ジイソシアナート基、ジオール基、ラクタム基、ラクトン基、 N -カルボン酸無水物基、オレフィン基、フェノール基、ビニル基、スチレン基、シラノール基、ホスファネート基などの1種または2種以上があげられる。その中でも、アクリロイル基が好ましく、特に $-OCCOX$ ⁵ $=CH_2$ (X^5 は水素原子、 CH_3 、フッ素原子または塩素原子)などが好ましく例示できる。

【0064】

イオン結合性の官能基は、対イオンの存在時にイオン性結合を形成する官能基であればよく、アニオン性のものでもカチオン性のものでもよい。

【0065】

具体的には、カルボキシル基、チオカルボン酸基、ジチオカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、亜リン酸基、次亜リン酸基、セレン酸基、セレン酸基などがあげられる。これらは単独または複数で、単独または複数の対イオンと有機イオン性化合物の塩を形成する。

【0066】

対イオンとしては、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ag、Cuなどの金属イオンが使用できる。

【0067】

配位結合性の官能基とは、孤立電子対（ローンペア）をもち、かつ配位結合能をもつ官能基のことをいう。具体的には、メルカプト基、アミン基、ホスフィン基のほか、酸素原子、硫黄、セレン、テルルを有するカルコゲン基などがあげられ、これらが単独または複数で配位結合を形成する。

【0068】

水素結合性の官能基とは、水素結合を形成し得る官能基であり、具体的には、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基、置換アミド基、エーテル基、スルホン酸基、スルホニル基のほか、ピリジン環、ビピリジン環など環を構成している窒素が単独または複数で水素結合を形成する基などがあげられる。

【0069】

基材密着機能性の官能基としては、上記の共有結合性官能基、イオン結合性官能基、配位結合性官能基、水素結合性官能基などが例示でき、基材の種類に応じて、これらの相互作用のいずれかが奏されるように選択すればよい。

【0070】

例えば、基材として金属を用いる場合はイオン結合性官能基、配位結合性官能基などが好ましく、また基材として有機材料を用いるときは共有結合性官能基、水素結合性官能基などが好ましい。

【0071】

自己組織化機能性官能基とは、該官能基を有する分子がある特定の基材表面との相互作用により自己組織化膜を形成し、単分子膜からなるフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜を形成できる機能を有する官能基をいう。自己組織化によって得られた薄膜は単なる表面修飾（塗膜など）とは異なり、高い密度と同様に秩序化された構造を有することを特徴としている。このため、特に、基材表面上に触媒作用、生体機能などの機能性を付与するのに有用であり、センサーや電子デバイスに利用する際に好適である。また、基板上に形成された薄膜は基材と結合した単分子膜となるため、本発明において強誘電性のデバイスとして薄膜を利用する場合には、基板との密着性が向上するのみならず印加電圧が小さくてすむなどの効果が奏される。また個々の原子の位置取りに対して分子レベルの制御が可能となり、リソグラフィ法など他の方法では困難な寸法領域（1 nmから1000 μm）で明確な構造が得られやすくなるため、これらの寸法領域での微小な強誘電体デバイスを作製することも可能となる。

【0072】

自己組織化機能性官能基としては、具体的には、 $-CH=CH_2$ 、メルカプト基（ $-SH$ ）、ジスルフィド基、スルフィド基、有機シラン化合物、ビニル基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸（ $R-CO-NH-OH$ ）、シアン化物（ $-CN$ ）などがあげられるが、上述した効果をより享受できる点から、 $-CH=CH_2$ 、メルカプト基、ジスルフィド基、有機シラン化合物がより好ましく、 $-CH=CH_2$ 、メルカプト基および有機シラン化合物が特に好ましい。

【0073】

有機シラン化合物としては、 $-\text{SiX}_{3-n}\text{R}^6_n$ (n は0~2の整数; R^6 は CH_3 または C_2H_5 ; X は $-\text{OR}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{NH}_{3-m}\text{R}^7_m$ 、 $-\text{OCN}$ またはハロゲン原子(ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 ; m は0~3の整数))が好ましくあげられ、特に $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{SiOR}^7_3$ などが好ましい。

【0074】

自己組織化機能を有する薄膜を形成するときに用いられる好適な基材としては、金、白金、銀、銅、シリコンなどの金属系基材; 酸化スズ、インジウムチンオキサイド、酸化亜鉛、ガラス等の酸化物系透明基板や、スズ、インジウム、アルミニウム、銅、クロム、タニウム、鉄、ニッケルなどの自然酸化膜を表面に有する金属酸化物系基材が好ましく、自己組織化機能性官能基の種類などによって適宜選択すればよい。

【0075】

例えば、官能基がメルカプト基、ジスルフィド基、スルフィド基の場合は金、白金、銀、銅基材が、官能基が有機シラン化合物残基、酸無水物残基、ビニル基の場合はシリコン基材が、官能基がカルボキシル基の場合は金属酸化物基材が、官能基が $-\text{NC}$ の場合は白金基材が好ましく選ばれる。

【0076】

自己組織化膜の形成の確認には、例えば湿潤度測定、エリプソメトリー、低エネルギーヘリウム回折、表面ラマン散乱、赤外分光、X線光電子分光、走査型トンネル顕微鏡、電子線回折法、水晶振動子マイクロバランス法を用いることができるが、その他の周知の手段を用いてもよい。

【0077】

フッ化ビニリデン単独重合体同士を結合し得る重合体結合機能性官能基は、フッ化ビニリデン単独重合体が有する官能基同士で共有結合、イオン性結合、配位結合、または水素結合などを形成するものである。結合形式としては、共有結合またはイオン性結合を形成するものがより好ましく、共有結合を形成するものが特に好ましい。また、このような共有結合を形成する官能基としては、付加反応、縮合反応、重付加反応、開環反応などにより共有結合を形成すれものがあげられるが、そのなかでも付加反応、縮合反応、開環反応により共有結合を形成するものが好ましい。具体的な官能基としては、上記の基材密着機能性官能基で説明し例示したものから適宜選択すればよいが、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ または $-\text{OCOCCL}=\text{CH}_2$ が特に好ましい。

【0078】

これらの機能性官能基をもつフッ化ビニリデン単独重合体は、機能性官能基を単独もしくは複数種有していてもよく、さらに薄膜はこれらの官能基をもつフッ化ビニリデン単独重合体の1種または2種以上で形成されていてもよい。

【0079】

上記の機能性官能基を有するフッ化ビニリデン単独重合体は、基材に適用した後に化学結合を含む相互作用を発現させるために、化学反応を適用してもよい。化学反応としては周知の光反応、熱反応のいずれを用いてもよく、反応開始剤のような添加物を利用してもよい。

【0080】

こうした機能性官能基を末端に有するフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜を基材上に形成することにより、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の基材に対する密着性、薄膜の緻密化、薄膜の強度、薄膜の耐熱性などの性能の向上が図れる。

【0081】

薄膜中のフッ化ビニリデン単独重合体中のフッ化ビニリデンのみの繰返し単位に着目した数平均重合度は、下限は3、さらには4、特に5であることが好ましく、上限は100、さらには30、特に15である。強誘電性材料として利用する場合の数平均重合度は、下限は4、特に5であり、上限は20、より好ましくは15、さらには12、とりわけ1

0であるのが好ましい。数平均重合度が大きすぎると薄膜中のI型結晶構造の比率が低下することがある。

【0082】

本発明の薄膜の形成方法に用いる原料としてのフッ化ビニリデン単独重合体は、片末端または両末端に式(1)の機能性部位を有するフッ化ビニリデン単独重合体であれば、結晶構造はI型単独でもII型単独でも、これらの混合物でも、さらにはIII型を含んでいるものでもよい。

【0083】

原料としての末端機能性官能基含有フッ化ビニリデン単独重合体は、例えば、末端がヨウ素原子または臭素原子のフッ化ビニリデン単独重合体を製造し、ついで末端を前記式(1)で示される部位に変性することにより製造することができる。

【0084】

このとき末端の変性は一段階の反応で進めてもよいが、一旦他の末端基に変性してから、目的とする機能性末端基に変性してもよい。変性方法については、詳しく後述する。

【0085】

以上のとおり、原料としての末端機能性官能基含有フッ化ビニリデン単独重合体は、必ずしもI型結晶構造を単独または主成分として有する必要はなく、基材に適用する工程で、または基材に適用してからI型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体としてもよい。

【0086】

しかし、適用(形成)方法の容易さ、条件の範囲の広さなどの点から、I型結晶構造を単独または主成分として有する末端機能性官能基含有フッ化ビニリデン単独重合体を出発原料(原末)として使用することが好ましい。

【0087】

かかるI型結晶構造を単独または主成分として有する末端機能性官能基含有フッ化ビニリデン単独重合体は、末端がヨウ素原子または臭素原子のI型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体のヨウ素原子または臭素原子末端を機能性官能基末端に変性することにより製造できる。

【0088】

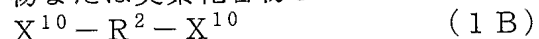
末端がヨウ素原子または臭素原子のI型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体の製造方法は、本発明者らが開発したものである。

【0089】

すなわち、フッ化ビニリデンを式(1A)：



(式中、 R^9 は1価の有機基、ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； X^{10} はヨウ素原子または臭素原子)で示されるヨウ素化合物または臭素化合物または式(1B)：



(式中、 R^2 は2価の有機基、ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； X^{10} はヨウ素原子または臭素原子)で示されるヨウ素化合物または臭素化合物を連鎖移動剤(テロゲン)として存在させてラジカル重合することにより、末端がヨウ素原子または臭素原子のI型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる。

【0090】

式(1A)において、 R^9 は1価の有機基(ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない)であり、好ましくは炭素数1~50、さらには1~20のフルオロアルキル基、アルキル基などがあげられる。これらのうち、製造性向上の点で優れることから、ポリフルオロアルキル基が好ましく、さらにはパーフルオロアルキル基が好ましく、特に CF_3 、 C_2F_5 、 $CF(CF_3)_2$ が好ましい。

【0091】

式(1B)において、 R^2 は2価の有機基(ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない)であり、好ましくは炭素数1~50、さらには2~20のフルオロアルキレン基、特にポリフルオロアルキレン基などがあげられる。これらのうち強誘電特性向上の点で優れることから、 CF_2 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_{10} 、 C_6F_{12} などのパーフルオロアルキレン基が好ましく、特に CF_2 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_8 が好ましい。

【0092】

別の観点からは、連鎖移動剤(1A)または(1B)は、式(1a)：

【0093】

【化1】



【0094】

(式中、 X^{10} はヨウ素原子または臭素原子； Rf^1 、 Rf^2 は同じかまたは異なり、フッ素原子または炭素数1~5のパーフルオロアルキル基から選ばれるもの)で示される部位を少なくとも1個含む炭素数1~20のヨウ素化合物または臭素化合物であることが、分子量分布が狭い重合体や分岐の比率の少ない重合体鎖が合成でき、I型結晶構造の含有比率の高いフッ化ビニリデン単独重合体を得られる点で好ましい。

【0095】

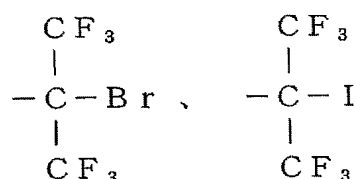
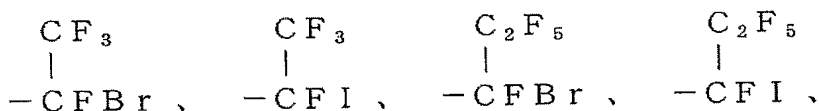
Rf^1 および Rf^2 としては、例えばフッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などがあげられ、なかでも式(1a)の部位においてI型結晶構造の含有比率の高いフッ化ビニリデン単独重合体を得られる点でフッ素原子であることが好ましい。

【0096】

式(1a)の部位の具体例は、 $-CF_2Br$ 、 $-CF_2I$ 、

【0097】

【化2】



【0098】

などがあげられる。なかでも、分子量分布をより狭くすることができ、結果的にI型結晶構造の含有比率の高いフッ化ビニリデン単独重合体えられる点で、ヨウ素化合物であることが好ましい。

【0099】

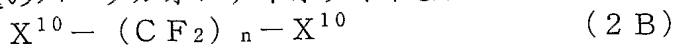
式(1a)の部位を有するヨウ素化合物または臭素化合物は、より重合反応が収率よく進行し、かつ分子量分布や分岐鎖の少ない重合体を得られる点で、式(1a)の部位を有するポリフルオロ化合物であることが好ましく、式(1a)の部位を有するパーフルオロ化合物であることがより好ましい。

【0100】

特に、式(2A)：



(式中、 X^{10} はヨウ素原子または臭素原子； n は1～20の整数)で示される少なくとも1種のパーフルオロアイオダイドまたはパーフルオロブロマイド、または式(2B)：



(式中、 X^{10} はヨウ素原子または臭素原子； n は1～20の整数)で示される少なくとも1種のパーフルオロジアイオダイドまたはパーフルオロジブロマイドが好ましい。

【0101】

このようなパーフルオロ化合物としては、例えばモノアイオダイドパーフルオロメタン、モノアイオダイドパーフルオロエタン、モノアイオダイドパーフルオロプロパン、モノアイオダイドパーフルオロブタン(例えば2-アイオダイドパーフルオロブタン、1-アイオダイドパーフルオロ(1,1-ジメチルエタン))、モノアイオダイドパーフルオロペンタン(例えば1-アイオダイドパーフルオロ(4-メチルブタン))、1-アイオダイドパーフルオロ- n -ノナン、モノアイオダイドパーフルオロシクロブタン、2-アイオダイドパーフルオロ(1-シクロブチル)エタン、モノアイオダイドパーフルオロシクロヘキサンなどのパーフルオロモノアイオダイド化合物およびこれらのヨウ素化合物のヨウ素原子を臭素原子に置換した臭素化合物；ジアイオダイドパーフルオロメタン、1,2-ジアイオダイドパーフルオロエタン、1,3-ジアイオダイドパーフルオロ- n -プロパン、1,4-ジアイオダイドパーフルオロ- n -ブタン、1,7-ジアイオダイドパーフルオロ- n -オクタン、1,2-ジ(アイオダイドジフルオロメチル)パーフルオロシクロブタン、2-アイオダイド1,1,1-トリフルオロエタンなどのパーフルオロジアイオダイド化合物などのヨウ素化合物、およびこれらのヨウ素化合物のヨウ素原子を臭素原子に置換した臭素化合物があげられる。

【0102】

式(2A)、(2B)で示されるパーフルオロ化合物を連鎖移動剤(テローゲン)として選択し、重合時に存在させることで、またさらに特定の数平均重合度とすることで、I型結晶構造をより一層高純度で含有するフッ化ビニリデン単独重合体を比較的簡単な条件で得ることができる。なお、重合体におけるフッ化ビニリデン単位の数平均重合度を4～20、好ましくは4～15とすることで、より確実に高純度のI型結晶構造の重合体を高効率で得ることができる。

【0103】

式(2A)、(2B)のパーフルオロ化合物のなかでも、ヨウ素化合物が好ましく、また n が1または4 m (ただし m は1～5)であることがより好ましい。

【0104】

式(2A)のヨウ素化合物は具体的には、 CF_3I 、 $F(CF_2)_4I$ 、 $F(CF_2)_8I$ などが例示でき、なかでも CF_3I が好ましい。

【0105】

式(2B)のヨウ素化合物は具体的には、式： $I(CF_2CF_2)_{n1}I$ ($n1$ は1～5の整数)で示されるパーフルオロジアイオダイド[例えば $I(CF_2CF_2)I$ 、 $I(CF_2CF_2)_2I$ 、 $I(CF_2CF_2)_3I$ 、 $I(CF_2CF_2)_4I$ など]が好ましくあげられ、なかでも $I(CF_2CF_2)_2I$ が好ましい。

【0106】

フッ化ビニリデン単独重合体中のフッ化ビニリデンのみの繰返し単位に着目した数平均重合度は、下限は3、さらには4、特に5であることが好ましく、上限は100、さらには30、特に15である。強誘電性材料として利用する場合の数平均重合度は、下限は4、特に5であり、上限は20、より好ましくは15、さらには12、とりわけ10であるのが好ましい。数平均重合度が大きすぎるとI型結晶構造の比率が低下することがある。

【0107】

フッ化ビニリデンの単独重合は、フッ化ビニリデンを前述の連鎖移動剤の存在下、ラジカル反応させることにより行われ、通常ラジカル発生源を接触させることによって開始する。

【0108】

ラジカル発生源としては、ラジカル重合開始剤、光、熱などが利用可能であり、好ましくはラジカル重合開始剤の存在下で製造することが、重合度を制御できる点で、反応をスムーズに進行させることができる点で、また高収量で重合体が得られる点で好ましい。

【0109】

ラジカル重合開始剤としては、パーオキサイド類、アゾ系開始剤などが利用できる。

【0110】

パーオキサイド類としては、例えば *n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、*n*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類； α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノネイト、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノネイト、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノネイト、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノネイト、*t*-ブチルパーオキシネオデカノネイト、*t*-ヘキシルパーオキシピバレイト、*t*-ブチルパーオキシピバレイト、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノネイト、*t*-ブチルパーオキシラウレイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネイト、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネイト、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾネイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイル)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルレートとパーオキシベンゾエート混合物、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどのオキシパーエステル類；イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどのパーオキシケタール類； α 、 α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3などのジアルキルパーオキサイド類；*P*-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩類；その他、過塩素酸類、過酸化水素などがあげられる。

【0111】

また、フッ素原子を有するパーオキサイド類も利用可能であり、含フッ素ジアシルパーオキサイド類、含フッ素パーオキシジカーボネート類、含フッ素パーオキシジエステル類、含フッ素ジアルキルパーオキサイド類から選ばれる1種または2種以上が好ましい。な

かでも例えば、ペンタフルオロプロピオノイルパーオキサイド ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)₂、ヘプタフルオロブチリルパーオキサイド ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂、7H-ドデカフルオロヘプタノイルパーオキサイド ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂などのジフルオロアシルパーオキサイド類が好ましくあげられる。

【0112】

アゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)などがあげられる。

【0113】

ラジカル重合開始剤としては、なかでも、パーオキシジカーボネート類、ジフルオロアシルパーオキサイド類、オキシパーエステル類、過硫酸塩類などが好ましい。

【0114】

この重合法において、ヨウ素化合物の使用量は、使用するフッ化ビニリデン単量体1モルに対し、下限は0.01モル、好ましくは0.02モル、より好ましくは0.03モル、特に好ましくは0.08モルであり、上限は10モル、好ましくは6モル、より好ましくは2モル、特に好ましくは1モルである。

【0115】

連鎖移動剤の使用量が少なすぎると、重合度が大きくなりすぎ、それによってI型結晶構造の含有比率が低下するため好ましくない。連鎖移動剤の使用量が多すぎると、重合反応が進行しにくく、収量が低下したり、重合度が低くなりすぎるため好ましくない。

【0116】

また、ラジカル重合開始剤の使用量は、使用する連鎖移動剤1モルに対し、下限は0.0001モル、好ましくは0.01モル、より好ましくは0.03モル、特に好ましくは0.04モルであり、上限は0.9モル、好ましくは、0.5モル、より好ましくは0.1モル、特に好ましくは0.08モルである。

【0117】

ラジカル重合開始剤の使用量が少なすぎると、重合反応が進行しにくくなり、また使用量が多すぎるとI型結晶構造の含有比率が低下するため好ましくない。

【0118】

フッ化ビニリデン単独重合体の製造法に採用し得る重合方法としては、重合溶媒を使用しないバルク重合法、重合場におけるモノマーを溶解させる溶剤を使用した溶液重合法、重合場におけるモノマーを溶解または分散させる溶剤と必要に応じて水などの分散媒を加えた懸濁重合法、乳化剤を含む水性溶剤中で行なう乳化重合法などがあげられる。

【0119】

なかでも、溶液重合法および懸濁重合法が、重合度を制御しやすい点で好ましい。

【0120】

溶液重合法、懸濁重合法で製造する場合の重合溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトールなどのエステル系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤などが利用可能であり、またさらに、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{C}$

F_2CF_3 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 C_6F_{12} 、 C_9F_{18} 、 C_6F_{14} 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCFCHFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFC}_1\text{CFC}_1\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{HCFC}-225$ 、 $\text{HCFC}-141\text{b}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n: 1 \sim 20$ の整数)、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ($n: 0$ または $1 \sim 10$ の整数)、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ などのフッ素系溶剤も利用できる。

【0121】

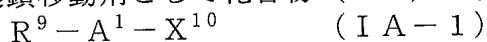
なかでもフッ素系溶剤が、重合度を制御しやすい点で好ましく、特に $\text{HCFC}-225$ 、 $\text{HCFC}-141\text{b}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n: 1 \sim 20$ の整数)、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ($n: 0$ または $1 \sim 10$ の整数)、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ などのフッ素系溶剤が好ましい。

【0122】

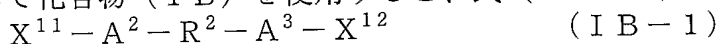
重合温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択できるが、通常 $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、下限は好ましくは 5°C 、より好ましくは 10°C であり、上限は好ましくは 150°C 、より好ましくは 100°C である。

【0123】

かくして得られる重合体は、少なくとも一方の末端がヨウ素原子または臭素原子であってI型結晶構造を単独または主成分として含むフッ化ビニリデン単独重合体であり、例えば連鎖移動剤として化合物(1A)を使用すると、式(IA-1)：



(式中、 A^1 は数平均重合度が $5 \sim 12$ のフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位； R^9 は1価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； X^{10} はヨウ素原子または臭素原子)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体を得られ、また連鎖移動剤として化合物(1B)を使用すると、式(IB-1)：



(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なるフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位であって、構造単位 A^2 と A^3 の合計の数平均重合度が $2 \sim 20$ ； X^{11} および X^{12} はヨウ素原子または臭素原子； R^2 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体を得られる。

【0124】

フッ化ビニリデン単独重合体(IA-1)は1つの重合体分子において一方の末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体である。

【0125】

連鎖移動剤(テローゲン)として式(2A)の化合物のうち n が1のものを使用すると、次式(IA-3)に示すように他方の末端に CF_3 基が入る。



(式中、 A^1 および X^{10} は前記と同じ)

【0126】

一方の末端の構造が CF_3 基であることにより、例えば長鎖のパーフルオロアルキル基や分岐状のパーフルオロアルキル基が末端である場合に比して、I型結晶構造の純度が高くなる(例えばII型結晶の比率が低下する)点で特に好ましい。

【0127】

式(IA-1)の重合体は種々の方法で合成可能であるが、特に CF_3I を連鎖移動剤に用いた前述の製造法を用いることが、分子量分布の狭い重合体を合成できる点で好ましく、それによってI型結晶構造の純度を高められる点でも好ましい。

【0128】

式 (I A-1) の重合体の分子量分布は、平均重合度によって異なるが、例えば GPC 分析により求められる M_w/M_n で 1 以上で 3 以下のもの、好ましくは 2 以下のもの、より好ましくは 1.5 以下のものであり、分子量分布が大きくなると I 型結晶構造の純度が低くなる傾向にある。

【0129】

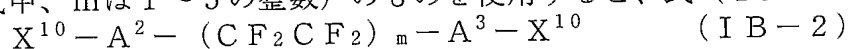
つぎに、フッ化ビニリデン単独重合体 (I B-1) は 1 つの重合体分子において両末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体であり、式 (1 B) の連鎖移動剤を用いて製造できる。

【0130】

また、連鎖移動剤 (テロージェン) として式 (2 B) の化合物のうち、式 (2 B-1) :

$$X^{10} - (CF_2CF_2)_m - X^{10} \quad (2B-1)$$

(式中、 m は 1 ~ 5 の整数) のものを使用すると、式 (I B-2) :



(式中、 m は 1 ~ 5 の整数; X^{10} 、 A^2 および A^3 は前記と同じ) で示されるフッ化ビニリデン単独重合体が得られ、これら重合体は I 型結晶構造の純度の高いものである。

【0131】

構造単位 A^2 と A^3 の合計の数平均重合度は 5 ~ 20 の範囲から選ばれるが、数平均重合度の上限は好ましくは 15、特に好ましくは 12 である。

【0132】

数平均重合度が低すぎると室温で結晶を形成しにくくなり、また数平均重合度が高すぎると I 型結晶の純度が低くなる (例えば II 型結晶の比率が増大する)。

【0133】

式 (I B-2) の重合体において、 X^{10} はヨウ素原子であることが、分子量分布の狭い重合体を合成できる点で好ましく、それによって I 型結晶構造の純度を高められる点でも好ましい。

【0134】

また、 m は 1 ~ 5 の整数から選択できるが、より好ましくは 2 であり、このものは I 型結晶構造の純度の特に高いものである。

【0135】

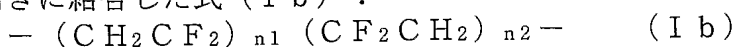
式 (I B-1) の重合体において構造単位 A^2 および A^3 の部分の分子量分布は、構造単位 A^2 と A^3 の合計の数平均重合度によって異なるが、例えば GPC 分析により求められる M_w/M_n で 1 以上で 3 以下のもの、好ましくは 2 以下のもの、より好ましくは 1.5 以下のものであり、分子量分布が大きくなると I 型結晶の純度が低くなる傾向がある。

【0136】

また、式 (I A-1) および (I B-1) の重合体は、フッ化ビニリデン連鎖 A^1 、 A^2 および A^3 中のフッ化ビニリデン単位が重合体 1 分子中に同じ方向を向いた式 (I a) :



のみからなるものであってもよく、また重合体 1 分子中にフッ化ビニリデン単位の一部が逆向きに結合した式 (I b) :



の構造 ($n1 + n2 = n = 1 \sim 20$) の重合体分子を含んでいてもよい。

【0137】

なかでも、式 (I a) のフッ化ビニリデン単位が同方向を向いた重合体分子のみからなるものが好ましい。

【0138】

式 (I a) と (I b) の混合物であっても、 $n2$ の比率 (異常結合率と言う) が小さなほど好ましく、例えば NMR 分析などのデータから次式で算出できる異常結合率:

$$\text{異常結合率} = \{n2 / (n + n1 + n2)\} \times 100$$

が 20% 以下、さらには 10% 以下、特に 5% 以下のものが好ましい。

【0139】

式 (IA-1) および式 (IB-1) で示したフッ化ビニリデン単独重合体は、それぞれ前述の (数式 1) および (数式 2) で示した関係を満たす I 型結晶構造を含有するもの (I 型結晶構造を単独または主成分として含むもの) が好ましく、さらには高純度で I 型結晶を含有するものが薄膜に強誘電特性を効果的に付与することができる点から (数式 3) および (数式 4) で示した関係を満たすものが好ましい。

【0140】

以上に、原料としての I 型結晶構造を単独または主成分として含むヨウ素原子または臭素原子末端のフッ化ビニリデン単独重合体について詳しく説明したが、上述したおよび後述するとおり、薄膜の形成方法として特定の方法を採用する場合には、片末端または両末端に式 (1) の機能性部位を有するフッ化ビニリデン単独重合体であれば、結晶構造は II 型単独でも、I 型と II 型の混合物で II 型を主成分とするものでも、さらには III 型を含んでいるものでもよい。

【0141】

これらの II 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体は、従来公知の II 型結晶構造を単独または主成分として含むヨウ素原子または臭素原子末端のフッ化ビニリデン単独重合体 (例えば松重ら、Jpn. J. Appl. Phys., 39, 6358 (2000)) などに記載) の末端を機能性官能基末端に変性することにより製造することができる。

【0142】

I 型結晶構造を有する機能性官能基末端のフッ化ビニリデン単独重合体は、上記末端がヨウ素原子または臭素原子の I 型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単独重合体のヨウ素原子または臭素原子末端を前記式 (1) で示される機能性部位に変性することにより製造することができる。

【0143】

このとき末端の変性は一段階の反応で進める必要はなく、いったん他の末端に変性してから、目的とする機能性末端に変性してもよい。

【0144】

また、基材に適用されるフッ化ビニリデン単独重合体は、末端の変性率が 60% 以上のものが好ましく、70% 以上のものがより好ましく、とりわけ 80% 以上のものが好ましく、特に 85% 以上のものが好ましい。末端の変性率は例えば、¹H-NMR により分析すればよい。なお、高末端変性率のものは、末端変性の反応自体を高収率に行うようにしても勿論よいが、後述する再沈法、蒸留法、クロマトグラフィー法、蒸着法などにより末端が変性されたものを分離する分離処理を行ってもよい。

【0145】

例えば (IA-1) および (IB-1) を変性することによって、本発明で使用する式 (1) の官能基含有部位を末端に有するフッ化ビニリデン単独重合体、例えば (IA) および (IB) を製造することができる。

【0146】

末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体の末端部位を式 (1) の部位に変性する方法は、部位 (1) が有する官能基 Y の種類や、フッ化ビニリデン単独重合体のフッ化ビニリデンの繰り返し単位などによって、種々の方法が採用できる。そうした変性方法を具体的に例示するが、末端の変性方法はこれらの例示の方法に限定されるものではない。

【0147】

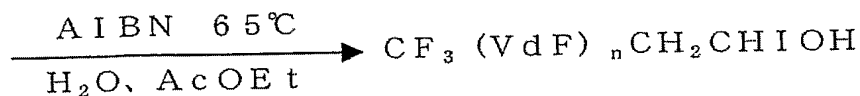
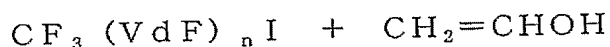
変性方法 1 (水酸基末端)

末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体 1 当量に対し、アリルアルコールを 1~9 当量と、末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体を溶解するのに十分な酢酸エチルを加え、酢酸エチルに対して 0~90 体積%の純水を加える。その後反応系を窒素置換し、ラジカル反応開始剤である AIBN を適量加え、0℃~100℃まで加熱または冷却し転化率が変化しなくなるまで反応させ

ると、末端にアリルアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体を得られる（反応式1）。

【0148】

【化3】

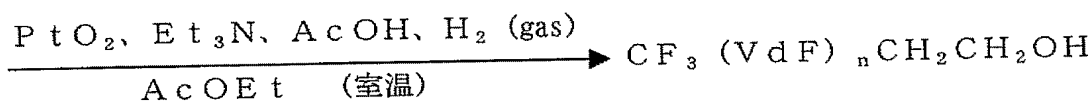
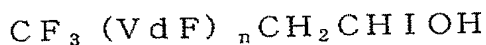


【0149】

次に得られた末端にアリルアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対し、酸化白金0.01～1当量、トリエチルアミン0.1～3.6当量、末端にアリルアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体が十分溶解する量の酢酸を加える。酢酸だけで十分な溶解度を得られない場合は、酢酸エチル、DMFなどを適宜加えてもよい。その後、水素ガス1当量以上を更に加えて、反応温度0℃～100℃で水素ガス圧が変化しなくなるまで反応を行うことにより末端にアルコール（水酸基）が付加したフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる（反応式2）。

【0150】

【化4】



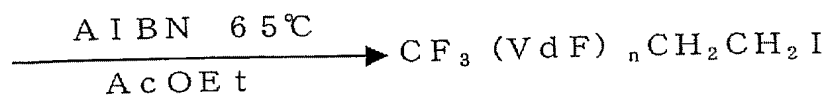
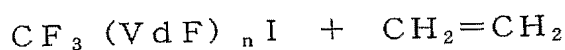
【0151】

変性方法2（メルカプト基末端）

末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対し、ラジカル反応開始剤であるAIBNを適量と、末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ化ビニリデン単独重合体を溶解するのに十分な酢酸エチルを加え、反応系を窒素置換した後、エチレンガス1当量以上加える。反応温度は0～100℃でエチレンガス圧が変化しなくなるまで反応を行うことにより、末端にヨウ素原子または臭素原子を有するエチレン付加したフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる（反応式3）。

【0152】

【化5】

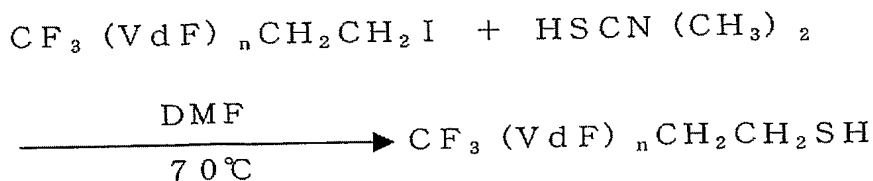


【0153】

得られた末端にヨウ素原子または臭素原子を有するエチレン付加したフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対して1～10当量のジメチルチオホルムアミドを加える。このとき末端にヨウ素原子または臭素原子を有するエチレン付加したフッ化ビニリデン単独重合体が十分に溶解していない場合はDMFなどを適宜加えてもよい。反応温度は0～100℃で転化率が変化しなくなるまで反応を行うと末端にメルカプト基をもつフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる（反応式4）。

【0154】

【化6】



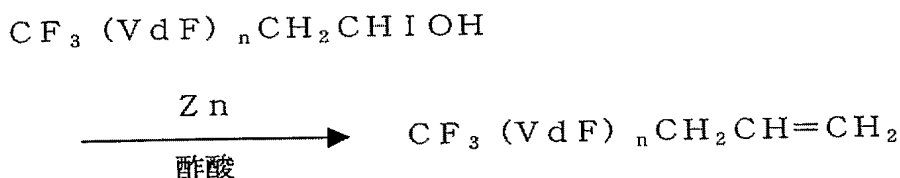
【0155】

変性方法3 (ビニル基末端)

反応式1に従って得られた末端にアリルアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対して、Zn粉末を1~10当量加え、末端にアリルアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体を十分溶解させる酢酸を加えて、転化率が変化しなくなるまで加熱還流を行うと、末端にビニル基をもつフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる(反応式5)。

【0156】

【化7】



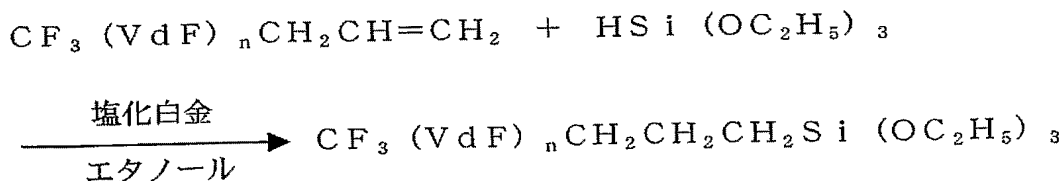
【0157】

変性方法4 (有機シラン末端)

反応式5に従って得られた末端にビニル基をもつフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対して、40重量%塩化白金酸のイソプロパノール溶液を触媒量、また末端にビニル基をもつフッ化ビニリデン単独重合体を十分溶解させるだけのエタノールを加え、トリエトキシシラン1.2~10当量を加えて数時間以上加熱還流を行うと、末端に有機シラン化合物をもつフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる(反応式6)。

【0158】

【化8】



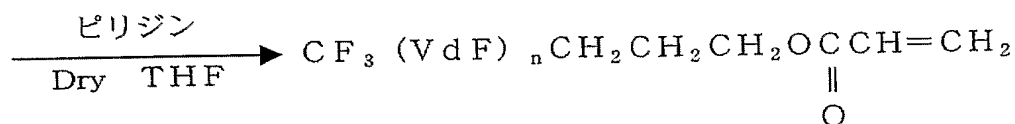
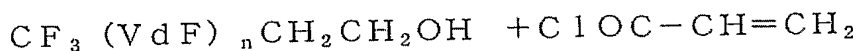
【0159】

変性方法5 (アクリロイル基末端)

反応式2に従って得られた末端にアルコール(水酸基)が付加したフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対し、アクリル酸クロライドもしくは2-クロロアクリル酸クロライドもしくはメタクリル酸クロライドもしくは2-フルオロアクリル酸フルオリド1~10当量、有機アミン1~10当量を加え、無水THFを末端にアルコールが付加したフッ化ビニリデン単独重合体が十分溶解する量加え、反応温度0~100℃で転化率が変化しなくなるまで反応を行うと末端にアクリロイル基をもつフッ化ビニリデン単独重合体を得ることができる(反応式7)。

【0160】

【化9】



【0161】

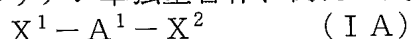
また両末端を変性する場合にはフッ化ビニリデン単独重合体1当量に対する各々の試薬の量が上記した量の2倍であることが好ましい。

【0162】

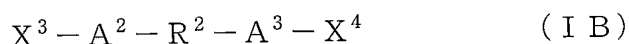
なお、末端の変性工程で、末端部位以外の構造は実質的に変化することはなく、フッ化ビニリデン部位の数平均分子量と分子量分布が維持されれば、結晶構造やそれらの比率も含めて維持される。

【0163】

かくして少なくとも末端の一方に式(1)の部位を有するI型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体、例えば式(IA)：



(式中、 A^1 は数平均重合度が5～12のフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位； X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、前記式(1)の部位、ポリフルオロアルキル基またはアルキル基、ただし X^1 または X^2 の少なくとも1つは前記式(1)の部位である)で示されるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体、または式(IB)：



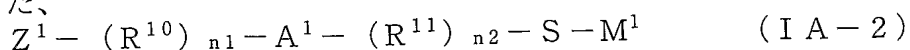
(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なるフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位であって、数平均重合度が2～20である； X^3 および X^4 は同じかまたは異なり、前記式(1)の部位、ポリフルオロアルキル基またはアルキル基、ただし X^3 または X^4 の少なくとも1つは前記式(1)の部位である； R^2 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない)で示されるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体を得られる。

【0164】

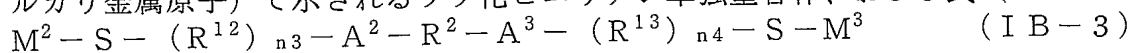
X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 において、式(1)で示される部位以外の基としては、例えばH、F、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$ などがあげられる。これらのうち、強誘電性向上の点から、F、H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ が好ましく、特にH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ が好ましい。

【0165】

また、



(式中、 A^1 は数平均重合度が3～100のフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位； Z^1 はポリフルオロアルキル基またはアルキル基； R^{10} および R^{11} は同じかまたは異なり、2価の有機基、ただしI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； $n1$ および $n2$ は同じかまたは異なり0または1； M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体、および式(IB-3)：



(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なるフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位であり、 A^2 および A^3 の合計の数平均重合度が3~100である； R^2 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； R^{12} および R^{13} は同じかまたは異なり、2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； n_3 および n_4 は同じかまたは異なり0または1； M^2 および M^3 は同じかまたは異なり、水素原子またはアルカリ金属原子)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体はいずれも文献・特許未記載の新規化合物である。

【0166】

なお、これらの新規化合物は、フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度(A^1 または(A^2 および A^3 の合計))を3~100とするほかは、前記式(IA)または式(IB)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体と同様にして製造することができる。

【0167】

これらのメルカプト変性のフッ化ビニリデン単独重合体における M^1 、 M^2 および M^3 が採りうるアルカリ金属としては、例えばLi、Na、Kなどがあげられ、特に強誘電性向上の点からLi、Naが好ましい。

【0168】

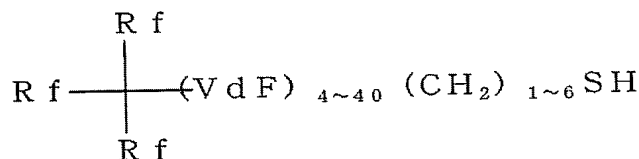
また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はいずれも式(1)における R^1 と同じであり、 R^1 と R^{11} 、 R^{12} と R^{13} はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【0169】

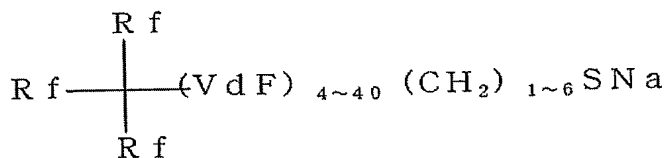
式(IA-2)で示されるフッ化ビニリデン単独重合体の具体例としては、例えば

【0170】

【化10】



または



【0171】

(式中、Rfは炭素数1~5のパーフルオロアルキル基もしくは炭素数1~5のポリフルオロアルキル基)

などがあげられ、特に

(CF_3)₂CF-(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SH、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SH、
 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SH、
 CF_3 -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SH、
 CH_3CF_2 -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SH、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SNa、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SNa、
 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SNa、
 CF_3 -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SNa、
 CH_3CF_2 -(VdF)_{4~15}(CH₂)_{1~2}SNa
 が好ましい。

【0172】

式 (IB-3) で示されるフッ化ビニリデン単独重合体の具体例としては、例えば
[外5]

R^2 が $-(CF_2)_{1\sim 8}$ 、 A^2 と A^3 の VdF 単位の合計数が 4~40、 R^{12} および R^{13} が
 $-(CH_2)_{1\sim 6}$ 、 M^2 および M^3 が H または Na であるものなどがあげられ、特に R^2 が
 $-(CF_2)_{1\sim 4}$ 、 A^2 と A^3 の VdF 単位の合計数が 4~15、 R^{12} および R^{13} が
 $-(CH_2)_{1\sim 2}$ 、 M^2 および M^3 が H または Na

であるものが好ましい。

【0173】

本発明の薄膜の形成方法は、これらの少なくとも一方の末端に部位 (1) を有し I 型結晶構造を有する、好ましくは I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体を基材に適用して、基材上に薄膜を形成する方法である。

【0174】

フッ化ビニリデン単独重合体は、反応生成物 (原末) を直接基材に適用してもよいし、フッ化ビニリデン単独重合体に何らかの処理工程を加えたのち、フッ化ビニリデン単独重合体を基材に適用してもよい。I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体原末の場合は、それらの処理は I 型結晶構造を損なわない範囲で行うことが望ましい。

【0175】

加える処理工程としては、例えば、重合体原末中の低分子量不純物などを除去する洗浄処理工程のほか、フッ化ビニリデン単独重合体を特定の分子量のものに分離する分離工程、再沈および再結晶などの工程、乾燥を目的とする加熱工程、真空処理工程、結晶を成長させる目的の熱処理工程、I 型結晶構造の純度を上げる目的の溶媒処理工程などがあげられる。

【0176】

このうち分離工程により、特定の分子量のものに分離することで、例えば I 型結晶構造の純度が高まり、それによって本発明の薄膜に強誘電特性をより効果的に付与することができる。分離工程は例えば再沈法、蒸留法、クロマトグラフィー法、蒸着法などにより好ましく実施できる。

【0177】

再沈法によれば、フッ化ビニリデン単独重合体原末をできるだけ少量の溶媒 (良溶媒) に溶解させておき、ついでフッ化ビニリデン単独重合体原末に対して溶解度の低い溶媒 (貧溶媒) に投入してフッ化ビニリデン単独重合体を再沈させることにより、単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を分離できる。

【0178】

このときフッ化ビニリデン単独重合体原末は、良溶媒に対して通常 1~80 重量%、好ましくは 1~70 重量%、より好ましくは 1~50 重量% 溶解させておくのが好ましい。また、貧溶媒は良溶媒の 10~20 倍量程度とすることが好ましい。再沈時の温度は、通常 -30~150℃、好ましくは 0~80℃、より好ましくは 25~50℃ が採用される。

【0179】

前記良溶媒や貧溶媒は、再沈させるフッ化ビニリデン単独重合体の溶解性に応じて適宜選択すればよい。例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトール、ジブチルフタレートなどのエステル系溶剤；ベンズアルデヒドなどのアルデヒド系溶剤；ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジメチルアニリン、メチルアミン、ベンジルアミン

などのアミン系溶剤；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤；無水酢酸などのカルボン酸無水物系溶剤；酢酸などのカルボン酸系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化ベンジル、1，1，2，2-テトラクロロエタンなどのハロタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホンアミド系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、1-プロパノールなどのアルコール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；またはこれらの2種以上の混合溶剤などが好ましく利用できる。

【0180】

蒸留法によれば、フッ化ビニリデン単独重合体原末を一定圧力（減圧）状態において一定温度下で蒸留することにより、単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を効率よく分離できる。

【0181】

蒸留時の圧力は、通常0.1 Pa～101 KPa、好ましくは1 Pa～50 KPa、より好ましくは100 Pa～1 KPaである。蒸留時の温度は、通常0～500℃、好ましくは0～250℃、より好ましくは25～200℃である。

【0182】

洗浄法によれば、溶剤によりフッ化ビニリデン単独重合体原末を洗浄する操作を施すことにより、単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を分離できる。

【0183】

洗浄に用いる溶剤としては、目的とするフッ化ビニリデン単独重合体を溶解させることができるものを任意に用いればよい。具体的には、再沈法で例示したものと同様のものが使用できる。

【0184】

洗浄の際の溶剤の温度は、通常-30～150℃、好ましくは0～80℃、より好ましくは25～50℃である。

【0185】

また、洗浄操作は使用する洗浄用の溶剤により異なるが、原則として何回でもよく、通常100回以下、好ましくは50回以下、より好ましくは10回以下である。

【0186】

クロマトグラフィー法によれば、効率よく単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を単離できる。

【0187】

移動相がフッ化ビニリデン単独重合体を溶解するものであれば、公知の方法のうちのどの方法を採用してもよく、例えば液相クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーが好ましく採用される。その際の温度は、通常-30～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは25～80℃である。

【0188】

蒸着法によれば、フッ化ビニリデン単独重合体原末を一定圧力（減圧）の状態において一定温度下で蒸着することにより、効率よく単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を単離できる。

【0189】

蒸着の際、フッ化ビニリデン単独重合体原末を加熱または冷却するが、その温度は、通常-30～1000℃、好ましくは0～800℃、より好ましくは0～500℃である。蒸着の際の系内の圧力は、通常 1×10^{-6} Pa～100 KPa、好ましくは1 KPa以下、より好ましくは1 Pa以下である。

【0190】

より簡易かつ効率的にフッ化ビニリデン単独重合体から単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体を単離できる点から、蒸留法またはクロマトグラフィー法を採用することが好

ましい。

【0191】

かかる分離工程により、分子量分布を狭くするほど、例えばI型結晶構造の純度が高まり、本発明の薄膜に強誘電特性をより効果的に付与することができることから、単一分子量のフッ化ビニリデン単独重合体の純度を70重量%以上、さらには80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、特に95重量%以上にまで高めることが好ましい。

【0192】

そして、前記溶媒処理工程としては、具体的には、フッ化ビニリデン重合体を、双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤を単独でまたは一部として含む溶剤に溶解させた後、該溶剤を蒸散させる工程が例示される。双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤を単独でまたは一部として含む溶剤を用いて処理することによりI型結晶構造がより高純度となる。

【0193】

なお、本発明で使用する双極子モーメントの値は、主として化学便覧・基礎編・改訂3版（日本化学会編：丸善）およびCRC Handbook of Chemistry and Physics (Lide, David R. 編：CRC Press) に記載されている値を採用している。

【0194】

双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤としては、たとえばジメチルホルムアミド（双極子モーメント=3.82）、アセトニトリル（3.92）、アセトン（2.88）、ジメチルアセトアミド（3.81）、ジメチルスルフォキシド（3.96）、ヘキサメチルフォスホルアミド（5.39）、N-メチル-2-ピロリドン（4.09）、テトラメチルウレア（3.47）などの1種または2種以上の混合溶剤が例示できる。これらのうち、I型結晶構造の生成率が高い点から、有機溶媒の双極子モーメントは、3.0以上が好ましく、より好ましくは3.5以上、特に3.7以上である。

【0195】

また、双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤を一部として含む溶剤も有効に使用できる。この混合溶剤では双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤を5質量%以上、さらには10質量%以上、特に30質量%以上含んでいれば、双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤の単独使用に匹敵するI型結晶構造の高純度化効果が奏される。

【0196】

混合する他の有機溶剤としては、併用する双極子モーメントが2.8以上の有機溶剤よりも沸点が低いものが好ましく、たとえばメチルエチルケトン（MEK）、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチル、酢酸、ピリジン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート（PEGMEA）、メチルアミルケトン（MAK）などが例示できる。

【0197】

溶解温度は、通常-30～150℃、好ましくは0～80℃、より好ましくは25～50℃が採用される。高すぎるとフッ化ビニリデン単独重合体もしくは溶媒の変質がおきる傾向となり、低すぎると溶媒が固化したり、粘度が上昇したり、フッ化ビニリデン単独重合体が溶解しにくくなる傾向にある。

【0198】

フッ化ビニリデン単独重合体溶液の濃度としては、有機溶剤の種類や溶解温度などによって適宜選定すればよいが、飽和溶解度まで溶解させても本発明の効果は奏される。好ましい濃度は、0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0199】

有機溶剤を蒸散させる方法としては特に制限はなく、たとえば大気圧下に開放系で放置する方法、大気圧下に密閉系で放置する方法、減圧下に室温で蒸散させる方法、減圧下に加熱して蒸散させる方法など通常の方法が採用できる。ただ、高温に加熱すると析出した

フッ化ビニリデン単独重合体自身が溶融する傾向にあるので、周囲圧力に関係なく、フッ化ビニリデン単独重合体が溶融しない温度が好ましく、具体的には0℃以上、好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上であり、150℃以下、好ましくは100℃以下、より好ましくは50℃以下である。

【0200】

周囲圧力は蒸散温度を低下させる点から大気圧、特に減圧下が好ましい。好ましい周囲圧力は0.0013Pa以上、さらには0.133kPa以上、特に1.333kPa以上であり、大気圧以下、さらには9.333kPa以下、特に6.666kPa以下である。

【0201】

蒸散は残留溶媒による電気物性、特に強誘電特性の低下防止の点から溶剤が十分に除去されるまで時間をかけて行うことが望ましい。

【0202】

またさらに、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体を出発原末として使用する場合は、溶剤や添加剤などとブレンドして塗料の形態とする工程を経由したのち、薄膜の形成を行ってもよい。

【0203】

本発明において、薄膜の形成には種々の方法が利用できるが、例えばフッ化ビニリデン単独重合体を液状媒体に溶解または分散させ、コーティング溶液（塗料）の形態で塗布する方法（コーティング溶液法）；フッ化ビニリデン単独重合体を粉体の形態で直接基材に塗布する方法（粉体塗布法）；フッ化ビニリデン単独重合体の粉体を真空下および／または加熱下において昇華させ、蒸着により被覆する方法（真空蒸着法）などが好ましく利用できる。

【0204】

またこれらの方法は、特にI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体を出発原末として使用する場合に効果的な方法である。II型結晶構造を単独または主成分とする、またはさらにIII型結晶構造を含むフッ化ビニリデン単独重合体を出発原末として使用する場合は、薄膜の形成方法については、別途、後述する。

【0205】

フッ化ビニリデン単独重合体を用いてコーティング溶液（塗料）の形態で塗布する方法において使用する液状媒体としては、フッ化ビニリデン単独重合体を溶解または均一に分散させることができるものが利用できる。なかでも、薄層被膜の膜厚をコントロールするためにはフッ化ビニリデン単独重合体を溶解させる液状媒体が好ましい。

【0206】

そうした液状媒体としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトール、ジブチルフタレートなどのエステル系溶剤；ベンズアルデヒドなどのアルデヒド系溶剤；ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジメチルアニリン、メチルアミン、ベンジルアミンなどのアミン系溶剤；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤；無水酢酸などのカルボン酸無水物系溶剤；酢酸などのカルボン酸系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンなどのハロゲン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホンアミド系溶剤などが好ましい。

【0207】

なかでも、ケトン系溶媒、アミド系溶媒がフッ化ビニリデン単独重合体を良好に溶解させる点で好ましい。

【0208】

また、フッ化ビニリデン単独重合体が微粒子の形状で媒体中に安定に均一分散したもの

であれば液状溶媒に不溶であっても薄膜の形成が可能である。例えばフッ化ビニリデン単独重合体の水性分散体などが利用可能である。

【0209】

これらのコーティング溶液におけるフッ化ビニリデン単独重合体の濃度は、目的とする膜厚やコーティング溶液の粘度などによって異なるが、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上であり、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0210】

これらのコーティング溶液を用いて基材に塗布する方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、グラビアコートなどの公知の塗装方法が採用可能であり、なかでも薄膜を効率よく形成する方法として、スピンコート法、グラビアコート法などが好ましく、特にスピンコートが好ましい。

【0211】

上記の方法で塗布した後、溶媒を除去するための乾燥工程を行なってもよい。乾燥方法としては、例えば室温での風乾、加熱乾燥、真空乾燥などが採用できるが、過度に高温での乾燥はI型の結晶構造を変化させることがあるので注意を要する。

【0212】

したがって、フッ化ビニリデン単独重合体の融点を下回る温度での加熱乾燥が好ましい。加熱による乾燥の温度は、使用する溶媒の沸点などによって異なるが、30℃以上、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上であり、150℃以下、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下である。

【0213】

このようにして、コーティング溶液の形態で塗布され基材に形成されたフッ化ビニリデン単独重合体薄膜はI型の結晶構造を維持しており、優れた強誘電性を発現する能力を有するものである。

【0214】

また、真空蒸着装置を用い、真空蒸着法によって基材に薄膜を形成する方法も好ましい。

【0215】

真空蒸着時における温度や真空度はフッ化ビニリデン単独重合体の重合度や昇華性などによって適宜選択されるが、蒸着温度は室温～200℃、好ましくは100℃以下である。基材温度は0～100℃、好ましくは室温以上、そして50℃以下である。真空度は 10^{-2} Pa以下、好ましくは 10^{-4} Pa以下である。

【0216】

これら真空蒸着方法において、本発明の薄膜形成方法を利用することで、特に基材を極低温に設定しなくとも室温などの通常の条件下において、容易にI型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体薄膜を形成できる。

【0217】

II型結晶構造を単独または主成分とする、またはさらにIII型結晶構造を含むフッ化ビニリデン単独重合体を出発原料として使用する場合は、薄膜の形成方法としては、末端がヨウ素原子や臭素原子のフッ化ビニリデン単独重合体からI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体薄膜を形成する従来公知の方法が採用できる。

【0218】

例えば、II型結晶構造を単独または主成分とする、またはさらにIII型結晶構造を含むフッ化ビニリデン単独重合体を出発原料とし、このフッ化ビニリデン単独重合体を特定の基板(KClまたはKBr)に真空蒸着法(基板温度: KCl=50℃、KBr=0℃)により薄膜を形成する方法、または液体窒素により低温(約-160～-100℃)にした金属基板(Ptなど)上に真空蒸着法により薄膜を形成する方法などが例示できる。

【0219】

本発明の薄膜形成方法によれば、適用可能な基材の種類を大幅に広げることができ、

種々の基材上に I 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体薄膜を形成できる。

【0220】

基材の種類は、目的とする積層体の狙いと用途、出発原料として使用するフッ化ビニリデン単独重合体の種類によって適宜選択されるが、シリコン系基材または金属系基材のほか、ガラス系基材などのセラミックス系基材、樹脂系基材などから選ばれる。

【0221】

本発明の I 型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体薄膜の電気特性を利用する場合、基材としては、例えば、電極を形成できる導電性の基材であることが好ましい。また、シリコン系基材、セラミックス系基材（ガラス系基材など）、樹脂系基材など絶縁性基材の上に、導電性材料の薄膜を形成したのも導電性の基材として好ましい。

【0222】

導電性基材または導電性薄膜用の金属系材料としては、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛、ステンレス、金、銀、白金、タンタル、チタン、ニオブ、モリブデン、インジウム錫酸化物（ITO）などを用いることができる。なかでも、シリコンウェハ上にアルミニウム、金、銀、白金、タンタル、チタンなどの薄膜を形成したものが好ましい。また、金属系基材として、アルミニウム、銅、金、銀および白金なども好ましい。

【0223】

なお、基材表面に設けられたこれら導電性薄膜は、必要に応じてフォトリソグラフィ法やマスクデポジット法などの公知の方法で所定の回路にパターンニングされていてもよい。

【0224】

こうした基材の上に、前述の方法で I 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体薄膜が形成される。

【0225】

I 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体薄膜の膜厚は、目的とする積層体の狙いと用途によって適宜選択されるが、通常、1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上、特に好ましくは 10 nm 以上であり、10 μ m 以下、好ましくは 1 μ m 以下、特に好ましくは 500 nm 以下程度である。

【0226】

本発明の方法において、機能性官能基を有する部位を末端に有するフッ化ビニリデン単独重合体を用いることにより、前述のように、薄膜の基材への密着性が向上したり、また薄膜の自己組織化が生じたり、さらに重合体同士が結合して薄膜の強度や耐熱性が向上したりする。

【0227】

薄膜を形成した後に官能基を反応させて上記特性を得る場合、例えばつぎのような方法をとればよい。

【0228】

密着性を向上させるためには、形成された薄膜に、例えば熱処理や、光照射などによる処理、化学反応による周知の化学結合形成、相互作用形成を促進させる処理を施せばよい。なお、薄膜の密着性、強度、耐熱性の向上は、例えばスクラッチ試験、鉛筆硬度試験、蒼盤目試験などの周知の方法で確認できる。

【0229】

また、自己組織化を進めるためには、薄膜形成時に適当な温度、適切な溶液濃度を選択したり、形成された薄膜に、例えば熱処理や、光照射などによる周知の方法で処理を施せばよい。

【0230】

さらに重合体同士を結合させるためには、形成された薄膜に、例えば熱処理、光照射により重合体同士の縮合反応、重付加反応、付加縮合反応、開環反応などによる共有結合の形成や、イオン性結合、配位結合、水素結合などにより化学結合を形成させる周知の方法

を用いて処理を施せばよい。このとき反応を促進させるための添加物を適量添加してもよい。

【0231】

本発明はまた、フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化膜を基材上に有することを特徴とする積層体に関する。

【0232】

自己組織化膜については上述したとおりであり、式(1-1)：



(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； n は0または1； Y^1 は $-SH$ および／または $-SiX_{3-n}R^6_n$ (n は0～2の整数； R^6 は CH_3 または C_2H_5 ； X は $-OR^7$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-NH_3-mR^7_m$ 、 $-O$ 、 CN またはハロゲン原子 (ただし R^7 は CH_3 、 C_2H_5 または C_3H_7 、 m は0～3の整数)) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体から形成される自己組織化膜であることが好ましい。

【0233】

自己組織化可能なフッ化ビニリデン単独重合体および薄膜の具体的例については、上述したものがあげられる。

【0234】

さらに本発明は、フッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜を基材上に有することを特徴とする積層体にも関する。

【0235】

重合体結合機能性官能基含有フッ化ビニリデン単独重合体については上述したとおりであり、式(1-2)：



(式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体の構造単位は含まない； n は0または1； Y^2 は、 $-CH=CH_2$ 、 $-OCOCH=CH_2$ 、 $-OCOCF=CH_2$ 、 $-OCOC(CH_3)=CH_2$ または $-OCOC(Cl)=CH_2$) で表される部位を片末端または両末端に有し、かつフッ化ビニリデン単独重合体単位の数平均重合度が3～100であるフッ化ビニリデン単独重合体同士が結合してなる薄膜であることが好ましい。

【0236】

フッ化ビニリデン単独重合体同士が結合し得る重合体の具体的例については、上述したものがあげられる。

【0237】

これらの積層体において、薄膜中のI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体は、上記(数式1)および(数式2)、さらに好ましくは(数式3)および(数式4)のいずれの関係を満たすことが好ましい。

【0238】

本発明はさらに、上記の積層体からなる強誘電体デバイスにも関する。

【0239】

強誘電性の材料またはデバイスを得ようとする場合は、基材上にI型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜を形成した後、形成されたフッ化ビニリデン単独重合体薄膜の強誘電特性を高めるために、熱処理する工程(熱処理工程)をさらに加えてもよい。フッ化ビニリデン単独重合体薄膜の熱処理工程は通常、フッ化ビニリデン単独重合体薄膜中の結晶を成長させ、結晶サイズを大きくする目的で行なわれ、その結果、強誘電特性を向上させることができる。

【0240】

熱処理工程は、具体的にはフッ化ビニリデン単独重合体の数平均重合度や結晶融点、基

材の種類により適宜選択できるが、通常50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、特に好ましくは80℃以上であり、上限は通常、結晶融点を下回る温度、好ましくは結晶融点より5℃低い温度、より好ましくは結晶融点より10℃低い温度である。

【0241】

熱処理時間は、通常、約10分間以上、好ましくは20分間以上、より好ましくは30分間以上であり、約10時間以下、好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下、特に2時間以下程度である。加熱後は、室温などで放置しゆっくり放冷するのが好ましい。

【0242】

ただし、本発明のI型結晶構造を単独または主成分として有するフッ化ビニリデン単体重合体の好ましいものを用いる場合は、上記熱処理工程を省いても十分な強誘電性を発現できる点で好ましい。

【0243】

本発明の薄膜の形成方法および積層体においては、薄膜に強誘電性を確実に発現させる場合は、薄膜を形成した後、または上記熱処理工程を経た後または経ないで、分極処理工程をさらに行なってもよい。

【0244】

分極処理としては従来から知られている方法が同様に利用できる。例えば、被膜に電極を蒸着するか電極を接触させてこれに直流または交流電界あるいは直流または交流電圧を印加する方法、またはコロナ放電で分極処理する方法などが利用できる。

【0245】

分極処理工程における印加電界は、薄膜の膜厚やI型結晶構造の存在比率などにより適宜選択できるが、通常、10MV/m以上、好ましくは50MV/m以上、より好ましくは80MV/m以上であり、絶縁破壊電界強度の電界以下、好ましくは250MV/m以下、より好ましくは200MV/mである。印加電界が低すぎるまたは印加時間が短すぎると、十分な分極処理が達成されず、また、印加電界が高すぎるまたは印加時間が長すぎると、部分的にでもポリマー分子の結合が解裂してしまうため好ましくない。

【0246】

印加時間は、通常、20ナノ秒間以上、好ましくは1秒間以上、より好ましくは1分間以上であり、約48時間まで、好ましくは6時間まで、より好ましくは2時間までである。

【0247】

分極処理工程における薄膜の温度は、通常、0℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは25℃以上であり、フッ化ビニリデン単体重合体の結晶融点以下、好ましくは120℃以下、より好ましくは85℃以下に維持する。

【0248】

また、前述の熱処理工程と分極処理工程を同時に行なってもよい。それによってより高い強誘電特性を発現することができる。

【0249】

またさらに、このようにして得られた積層体におけるフッ化ビニリデン単体重合体薄膜層は、必要に応じてフォトリソグラフィやマスクデポなどの公知の方法で所定の回路にパターニングしていてもよい。

【0250】

このようにして得られた積層体において、必要に応じてフッ化ビニリデン単体重合体薄膜層の上に、さらに他の材料の層を設けてもよい。

【0251】

例えば、前述と同様の電極になりうる導電性材料の層、シリコン、セラミックス、樹脂などの絶縁体層などを、フッ化ビニリデン単体重合体薄膜を挟む形でサンドイッチ状に設けて多層化することも可能である。このようにして得られた積層体は、強誘電性を有して

いる。

【0252】

本発明において強誘電性とは、物質内部の永久双極子が何らかの力の作用によって同じ向きに配向しており、電場を加えていないときでも分極をもっている性質をいい（電場がなくても生じている分極を自発分極という）、また、自発分極を外部からの電場によって反転することができる性質のことである。物質が強誘電体であるかどうかは、電界Eと電気変位Dの関係を調べれば、強誘電体であればある程度振幅の大きい交流電場を加えたとき強磁性体のようなヒステリシス（履歴）曲線を示すことでわかる。

【0253】

例えばフッ化ビニリデン単重合体の層の両側にAl薄膜などの電極を施した積層体について、両電極間に周波数15MHz、振幅120Vの三角波電圧を印加した場合、矩形状のヒステリシスカーブが得られるとともに、そこから算出される残留分極値で75mC/m²以上のものが可能であり、好ましくは90mC/m²以上、より好ましくは110mC/m²以上、特に120mC/m²以上、とりわけ135mC/m²以上のものが好ましく、本発明の方法により可能となる。

【0254】

強誘電性をもつ物質は、圧電性、焦電性、電気光学効果あるいは非線形光学効果といった電気的あるいは光学的な機能に結びつく性質を併せもっている。

【0255】

これらの性質により、本発明で得られた薄膜または積層体は、機械的強度が向上し、耐熱性も高くなるので、環境耐性が高く高性能なFERAM、赤外線センサー、マイクロホン、スピーカー、音声付ポスター、ヘッドホン、電子楽器、人工触覚、脈拍計、補聴器、血圧計、心音計、超音波診断装置、超音波顕微鏡、超音波ハイパーサーミア、サーモグラフィ、微小地震計、土砂崩予知計、近接警報（距離計）侵入者検出装置、キーボードスイッチ、水中通信バイモルフ型表示器、ソナー、光シャッター、光ファイバー電圧計、ハイドロホン、超音波光変調偏向装置、超音波遅延線、超音波カメラ、POSFET、加速度計、工具異常センサ、AE検出、ロボット用センサ、衝撃センサ、流量計、振動計、超音波探傷、超音波厚み計、火災報知器、侵入者検出、焦電ビジコン、複写機、タッチパネル、吸発熱反応検出装置、光強度変調素子、光位相変調素子、光回路切換素子などの圧電性、焦電性、電気光学効果あるいは非線形光学効果を利用したデバイスに利用可能である。

【実施例】

【0256】

つぎに本発明を合成例、実施例などをあげて説明するが、本発明はかかる例のみに限定されるものではない。

【0257】

まず、本発明の説明で使用するパラメーターの測定法について説明する。

【0258】

[1] フッ化ビニリデン(VdF)重合体の数平均重合度の測定法

(1) CF₃(VdF)_nIの数平均重合度(n)

¹⁹F-NMRより求める。具体的には、-61ppm付近のピーク面積(CF₃-由来)と、-90~-96ppm付近のピーク面積(-CF₂-CH₂-由来)からつぎの計算式で算出する。

(数平均重合度) = ((-90~-96ppm付近のピーク面積)/2)/((-61ppm付近のピーク面積)/3)

【0259】

(2) CF₃CF₂(VdF)_nIの数平均重合度(n)

¹⁹F-NMRより求める。具体的には、-86ppm付近のピーク面積(CF₃-由来)と、-90~-96ppm付近のピーク面積(-CF₂-CH₂-由来)からつぎの計算式で算出する。

(数平均重合度) = ((-90 ~ -96 ppm 付近のピーク面積) / 2) / ((-86 ppm 付近のピーク面積) / 3)

【0260】

(3) I (VdF)_nCF₂CF₂CF₂CF₂ (VdF)_mI の数平均重合度 (n+m)

¹⁹F-NMR より求める。具体的には、-112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積 (いずれも -CF₂CF₂CF₂CF₂-由来) の合計と、-90 ~ -96 ppm 付近のピーク面積 (-CF₂-CH₂-由来) からつぎの計算式で算出する。

(数平均重合度) = ((-90 ~ -96 ppm 付近のピーク面積) / 2) / ((-112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積の合計) / 8)

【0261】

[2] 各種の測定 (分析) 方法および装置

(1) IR 分析

(1-1) 測定条件

KBr 法。1 ~ 5 mg のフッ化ビニリデン重合体粉末を 100 ~ 500 mg の KBr 粉末に混合し、加圧してペレット化した後、測定装置にペレットを固定し、25℃にて測定する。

(1-2) 測定装置

PERKIN ELMER 社製の FT-IR spectrometer 1760X

【0262】

(2) ¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析

(2-1) 測定条件

フッ化ビニリデン重合体粉末 10 ~ 20 mg を d6-アセトン中に溶解し、得られたサンプルをプローブにセットして測定する。

(2-2) 測定装置

Bruker 社製の AC-300P

【0263】

(3) 粉末 X 線回折分析

(3-1) 測定条件

専用のガラスプレート上にフッ化ビニリデン重合体粉末を塗布し、ガラスプレートを測定装置にセットして測定する。

(3-2) 測定装置

Rigaku 社製の Rotaflex

【0264】

(4) 強誘電性の確認 (D-E ヒステリシス曲線)

ある材料が強誘電性である場合、その材料の D-E ヒステリシス曲線は矩形形状を示す。そこで、本発明においては、つぎの条件で電流電圧特性を調べ、D-E ヒステリシス曲線を描き、強誘電性の有無を判断する。

(4-1) 測定条件

周波数 15 mHz、振幅 120 V の三角波電圧を VdF 薄膜の両側に形成したアルミニウム電極に加える。

(4-2) 測定装置

ラジエント・テクノロジー株式会社製の強誘電体テストシステム RT6000HVS

【0265】

(5) 分子量と分子量分布の測定

(5-1) 測定条件

フッ化ビニリデン重合体を、THF 中に 0.1 ~ 0.2 重量% 溶解し、測定装置にセットして 35℃ で測定を行なう。

(5-2) 測定装置

東ソー (株) 製の HLC-8020 (本体)、昭和電工 (株) 製の shodex GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-806MX2 × 二本 (カラム

) 使用。

【0266】

(6) 異常結合率の測定

異常結合率 (%) = $\{n_2 / (n + n_1 + n_2)\} \times 100$
 ^{19}F -NMR分析より求める。具体的には、 -112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積 (いずれも異常結合由来) の合計 ($=n_2$) と、 $-90 \sim -96\text{ ppm}$ 付近のピーク面積 ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 由来) ($=n + n_1$) から上記の計算式で算出する。

(数平均重合度) = (-112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積の合計) / ((-112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積の合計) + ($-90 \sim -96\text{ ppm}$ 付近のピーク面積))

ここで、($-90 \sim -96\text{ ppm}$ 付近のピーク面積) = n_1 、(-112 ppm 付近のピーク面積と -124 ppm 付近のピーク面積の合計) = n_2 。

【0267】

合成例 1 ($\text{CF}_3(\text{VdF})_n\text{I}$ の合成)

(1-1) $\text{CF}_3(\text{VdF})_{8.1}\text{I}$ ($n=8.1$) の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 300 ml 容のステンレススチール製オートクレーブに、 $\text{HCFCl}-225$ を 50 g 入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネイト (50重量%メタノール溶液) 0.78 g を加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから CF_3I を 5.2 g 仕込み、系を 45°C まで昇温の後、 VdF を系内圧が 0.8 MPaG になるまで仕込み、系内圧 0.8 MPaG 、系内温度を 45°C に維持しながら VdF を連続供給し、9時間反応を行なった。

【0268】

反応終了後、系内温度を 25°C まで冷却し、未反応物 (VdF と CF_3I) を放出した後、析出した反応固形物 (以下、「 VdF 重合体」という) を取り出し、デシケーター内で恒量になるまで真空乾燥し、 VdF 重合体 13.2 g を得た。

【0269】

この VdF 重合体を ^{19}F -NMR により分析し、 VdF の数平均重合度 (n) を求めたところ、数平均重合度 (n) は 8.1 であった。また、異常結合率は 4.0% 、 M_w/M_n は 1.06 であった。

【0270】

この VdF 重合体について IR 分析および粉末 X 線回折分析を行なったところ、I 型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全 I 型結晶構造であることを確認した (図 6 参照)。

【0271】

(1-2) $\text{CF}_3(\text{VdF})_{5.2}\text{I}$ ($n=5.2$) の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 300 ml 容のステンレススチール製オートクレーブに、 $\text{HCFCl}-225$ を 50 g 入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ- n -プロピルパーオキシジカーボネイト (50重量%メタノール溶液) 0.53 g を加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから CF_3I を 5.4 g 仕込み、系を 45°C まで昇温の後、 VdF を系内圧が 0.8 MPaG になるまで仕込み、系内圧 0.8 MPaG 、系内温度を 45°C に維持しながら VdF を連続供給し、7.5時間反応を行なった。

【0272】

反応終了後、系内温度を 25°C まで冷却し、未反応物 (VdF と CF_3I) を放出した後、析出した反応固形物 (VdF 重合体) を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、 VdF 重合体 10.0 g を得た。

【0273】

この VdF 重合体を ^{19}F -NMR により分析し、 VdF の数平均重合度 (n) を求めた

ところ、5.2であった。また、異常結合率は4.3%、 M_w/M_n は1.08であった。

【0274】

このVdF重合体についてIR分析および粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全I型結晶構造であることを確認した。

【0275】

(1-3) $CF_3(VdF)_{10.1}I$ ($n=10.1$) の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCFC-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.53gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから CF_3I を5.2g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、12時間反応を行なった。

【0276】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFと CF_3I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体13.4gを得た。

【0277】

このVdF重合体を ^{19}F -NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n)を求めたところ、10.1であった。また、異常結合率は3.9%、 M_w/M_n は1.08であった。

【0278】

このVdF重合体についてIR分析および粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全I型結晶構造であることを確認した。

【0279】

(1-4) $CF_3(VdF)_{11.0}I$ ($n=11.0$) の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCFC-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.38gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから CF_3I を3.5g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0280】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFと CF_3I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体11.2gを得た。

【0281】

このVdF重合体を ^{19}F -NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n)を求めたところ、11.0であった。また、異常結合率は4.4%、 M_w/M_n は1.13であった。

【0282】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率($F(I)$)を算出したところ、85重量%であった。

【0283】

(1-5) $CF_3(VdF)_{18.4}I$ ($n=18.4$) の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレー

ープに、HCF₃C-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.16gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからCF₃Iを1.5g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0284】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとCF₃I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体7.9gを得た。

【0285】

このVdF重合体を¹⁹F-NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n)を求めたところ、18.4であった。また、異常結合率は3.8%、Mw/Mnは1.17であった。

【0286】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率(F(I))を算出したところ、18重量%であった。

【0287】

(1-6) CF₃(VdF)_{14.6}I (n=14.6)の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCF₃C-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.27gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからCF₃Iを2.5g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0288】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとCF₃I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体12.2gを得た。

【0289】

このVdF重合体を¹⁹F-NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n)を求めたところ、14.6であった。また、異常結合率は4.1%、Mw/Mnは1.14であった。

【0290】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率(F(I))を算出したところ、60重量%であった。

【0291】

(1-7) CF₃(VdF)₃I (n=3)の合成と分離

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた3リットル容のステンレススチール製オートクレーブに、HCF₃C-225を500g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)21gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからCF₃Iを200g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、3.5時間反応を行なった。

【0292】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとCF₃I)を放出した後、析出した反応固形物を濾去し、濾液を減圧下(5mmHg)に分留し、55℃の留分を¹⁹F-NMRにより分析し、55℃留分の数平均重合度(n)を求めたところ、3であった。n=3の重合体は25℃で液状であった。

【0293】

(1-8) CF₃(VdF)_{8.1}I (n=8.1)のI型結晶構造とIII型結晶構造の混合物の合成

上記(1-1)で合成したCF₃(VdF)_{8.1}I (n=8.1)の全I型結晶構造のVdF重合体の粉末をシャーレに3g入れ、乾燥機内に静置し、200℃で1時間加熱して粉末を完全に溶融した。その後乾燥機内から取り出し、25℃で放置することによって25℃まで急冷した。

【0294】

得られたVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとIII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とIII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率(F(I))を算出したところ、67重量%であった(図7参照)。

【0295】

合成例2 (CF₃CF₂(VdF)_nIの合成)

(2-1) CF₃CF₂(VdF)_{10.9}I (n=10.9)の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCFC-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.08gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからCF₃CF₂Iを1.96g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0296】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとCF₃CF₂I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を取り出し、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体7.3gを得た。

【0297】

このVdF重合体を¹⁹F-NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n)を求めたところ、10.9であった。また、Mw/Mnは1.10であった。

【0298】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、II型結晶構造に特徴的なピークとIII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、II型結晶構造とIII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、III型結晶構造の含有率(F(III))を算出したところ、57重量%であった(図8参照)。

【0299】

合成例3 (I(VdF)_nC₄F₈(VdF)_mIの合成)

(3-1) I(VdF)_n(CF₂CF₂)₂(VdF)_mI (n+m=8.7)の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCFC-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.27gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからI(CF₂CF₂)₂Iを1.96g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0300】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとI(CF₂CF₂)₂I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を濾取し、HCFCl-225で洗浄した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体8.8gを得た。

【0301】

このVdF重合体を¹⁹F-NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n+m)を求めたところ、8.7であった。また、Mw/Mnは1.03であった。

【0302】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率(F(I))を算出したところ、79重量%であった(図9参照)。

【0303】

(3-2) I(VdF)_n(CF₂CF₂)₂(VdF)_mI(n+m=10.4)の合成

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、HCFCl-225を50g入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネイト(50重量%メタノール溶液)0.162gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブからI(CF₂CF₂)₂Iを3.5g仕込み、系を45℃まで昇温の後、VdFを系内圧が0.8MPaGになるまで仕込み、系内圧0.8MPaG、系内温度を45℃に維持しながらVdFを連続供給し、9時間反応を行なった。

【0304】

反応終了後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物(VdFとI(CF₂CF₂)₂I)を放出した後、析出した反応固形物(VdF重合体)を濾取し、HCFCl-225で洗浄した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、VdF重合体7.2gを得た。

【0305】

このVdF重合体を¹⁹F-NMRにより分析し、VdFの数平均重合度(n+m)を求めたところ、10.4であった。また、Mw/Mnは1.04であった。

【0306】

このVdF重合体についてIR分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークとII型結晶構造に特徴的なピークの両方が観測され、I型結晶構造とII型結晶構造のものが混在していることを確認した。さらに、I型結晶構造の含有率(F(I))を算出したところ、70重量%であった。

【0307】

合成例4(水酸基末端)

環流冷却器、温度計を備えた100ml三ツ口フラスコに、合成例(1-1)で得た全I型結晶構造のCF₃(VdF)_{8.1}I(n=8.1)3.0g、酢酸エチル30ml、AIBN0.12g、純水15.4ml、アリアルアルコール2.20gを仕込み、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、反応系内を65℃に保ったまま5時間反応を行なった。

【0308】

反応後、系内温度を25℃まで冷却し、酢酸エチルを減圧留去後、減圧濾過し反応固形物を得た。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.2gを得た。

【0309】

反応固形物を、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRにより分析したところ、-CF₂I末端由来の-38ppm付近のピークの大幅な消失が¹⁹F-NMRにより確認され、付加したアリアルアルコール由来のピークが4.4~3.5ppmと4.0~3.7ppmに¹H-NMRより観測された。

【0310】

このことから、反応固形物はV d F重合体のアリルアルコール付加体であることが確認された。このとき¹H-NMRより求められた末端変性率は90%であった。

【0311】

また、IR分析および粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全I型結晶構造であることを確認した。

【0312】

ついで、得られたV d F重合体のアリルアルコール付加体6g、酢酸エチル30ml、酸化白金0.05g、トリエチルアミン2.8g、酢酸7.0gをバルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた200ml容のステンレススチール製オートクレーブに入れ、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから水素ガスを系内圧が0.5MPaになるまで仕込み、系内圧0.5MPaで25℃に維持しながら、水素ガスを連続供給し5時間反応を行った。

【0313】

反応後、未反応水素ガスを放出し減圧ろ過により酸化白金を取り除き、酢酸エチルを減圧留去した。こうして得られた反応物の酢酸溶液を純水中に投入し、反応固形物を再沈殿することにより取り出した。反応固形物をろ過した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、3.5gを得た。

【0314】

反応固形物には、付加したアリルアルコール由来の4.4~3.5ppmと4.0~3.7ppmのピークがほぼ消失し、ヨウ素が還元されたことにより生じる3.8~3.5ppmと1.9~1.6ppmのピークが¹H-NMRより観測された。このとき¹H-NMRより求められた末端変性率は95%であった。

【0315】

このことから、反応固形物は水酸基末端をもつV d F重合体であることが確認された。

【0316】

この水酸基末端V d F重合体について粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、水酸基を末端に有する全I型結晶構造であることを確認した(図10参照)。

【0317】

合成例5(メルカプト基末端)

合成例(1-1)で得た全I型結晶構造のCF₃(V d F)_{8.1}I(n=8.1)3g、酢酸エチル30g、AIBN0.034gを、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち、系内温度は25℃のまま、減圧にし、65℃まで昇温の後、エチレンガスを系内圧が0.7MPaになるまで仕込み、系内圧0.7MPa、系内温度65℃を維持しながら、エチレンガスを連続供給し5時間反応を行った。

【0318】

反応後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物のエチレンガスを放出した後、系中の酢酸エチル溶液をヘキサン中に投入し、析出した反応固形物をろ過により取り出した。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.7gを得た。

【0319】

この反応固形物を、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRにより分析したところ、-CF₂I末端由来の-38ppm付近のピークの大幅な消失が¹⁹F-NMRにより確認され、付加したエチレン由来のピークが3.4~3.2ppmと2.8~2.6ppmに¹H-NMRより観測された。

【0320】

このことから反応固形物はV d F重合体エチレン付加体であることが確認された。このとき¹H-NMRより求められた末端変性率は97%であった。

【0321】

このV d F重合体エチレン付加体について粉末X線回折分析を行なったところ、I型結

晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全 I 型結晶構造であることを確認した。

【0322】

ついで、得られた V d F 重合体エチレン付加体 3 g、N、N-ジメチルチオホルムアミド 4.8 g、DMF 15 ml を環流冷却器、温度計を備えた 50 ml 三ツ口フラスコに仕込み、系内を窒素置換したあと、系内を 70℃ に加熱し 3 時間反応を行った。

【0323】

反応後、系内温度を 25℃ まで冷却し、1 M の重曹水 20 ml を加えて 30 分間攪拌した。その後系内に酢酸を加えて酸性にし、一規定塩酸 100 ml 中に反応物の溶液を投入して亜鉛粉末をろ過により除いた後、反応物の溶液を純水中に投入し、反応固形物を再沈殿することにより取り出した。反応固形物をろ過した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.3 g を得た。

【0324】

反応固形物では、 $^1\text{H-NMR}$ により分析したところ、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 由来の 3.4 ~ 3.2 ppm のピークが消失し、代わりに $-\text{SH}$ 由来の 1.6 ~ 1.5 ppm、末端の $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 由来の 2.8 ~ 2.6 ppm と 2.5 ~ 2.3 ppm のピークが観測された。

【0325】

このことから、反応固形物は末端にメルカプト基をもつ V d F 重合体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は 90% であった。

【0326】

このメルカプト基末端 V d F 重合体について粉末 X 線回折分析を行なったところ、I 型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、メルカプト基を末端に有する全 I 型結晶構造であることを確認した (図 11 参照)。

【0327】

合成例 6 (ビニル末端)

合成例 4 で得た全 I 型結晶構造の V d F 重合体のアリルアルコール付加体 5 g、酢酸 80 ml、亜鉛粉末 14.6 g を環流冷却器、温度計を備えた 200 ml 三ツ口フラスコに仕込み加熱還流を 4 時間行った。

【0328】

反応後、系内温度を 25℃ まで冷却し、亜鉛粉末をろ過により除いた後、反応物の酢酸溶液を純水中に投入し、反応固形物を再沈殿することにより取り出した。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.8 g を得た。

【0329】

反応固形物では、 $^1\text{H-NMR}$ より分析したところ、付加したアリルアルコール由来の 4.4 ~ 3.5 ppm と 4.0 ~ 3.7 ppm のピークがほぼ消失し、5.8 ~ 5.6 ppm と 5.3 ~ 5.0 ppm に二重結合由来のピークが観測された。

【0330】

このことから、反応固形物は末端にビニル基をもつ V d F 重合体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は 95% であった。

【0331】

このビニル基を末端にもつ V d F 重合体について粉末 X 線回折分析を行なったところ、I 型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全 I 型結晶構造であることを確認した。

【0332】

合成例 7 (有機シラン末端)

合成例 6 で得た末端にビニル基をもつ V d F 重合体 1 g、40 重量% 塩化白金酸のイソプロパノール溶液 0.67 mg、トリエトキシシラン 2.6 g、エタノール 30 g を環流冷却器、温度計を備えた 100 ml 三ツ口フラスコに仕込み加熱還流を 4 時間行った。

【0333】

反応後、系内温度を 25℃ まで冷却し未反応のトリエトキシシラン、エタノールを真空乾燥により留去した。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、0.8

gを得た。

【0334】

反応固形物では、 ^1H -NMRより分析したところ、二重結合由来の $5.8\sim 5.6\text{ ppm}$ と $5.3\sim 5.0\text{ ppm}$ のピークがほぼ消失しエトキシシラン由来のピークが $4.0\sim 3.7\text{ ppm}$ と $1.3\sim 1.1\text{ ppm}$ に確認された。

【0335】

このことから、反応固形物は末端に有機シラン基をもつVdF重合体であることが確認された。このとき ^1H -NMRより求められた末端変性率は92%であった。

【0336】

この有機シラン末端をもつVdF重合体について粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全I型結晶構造であることを確認した。

【0337】

合成例8 (アクリロイル基末端)

合成例4で得た全I型結晶構造の水酸基末端をもつVdF重合体1.0g、ピリジン0.17g、脱水THF20mlを環流冷却器、温度計を備えた50ml三ツ口フラスコに仕込み、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、反応系内を30℃に保ったままアクリル酸クロライド1.31gを滴下し、3時間反応を行った。

【0338】

反応終了後、1M-重曹水中にフラスコ内容物を投じ、再沈殿によって反応固形物を得た。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、0.7gを得た。

【0339】

反応固形物を、 ^1H -NMRにより分析したところ付加したアクリル部位の二重結合由来の $6.3\sim 5.5\text{ ppm}$ のピークが観測された。

【0340】

このことから、反応固形物は末端にアクリロイル基($-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$)をもつVdF重合体であることが確認された。このとき ^1H -NMRより求められた末端変性率は88%であった。

【0341】

また、IR分析の結果から反応前後においてI型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、結晶構造に変化がないことが確認された。

【0342】

この末端にアクリル基をもつVdF重合体について粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、アクリロイル基($-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$)を末端に有する全I型結晶構造であることを確認した(図12参照)。

【0343】

合成例9 (両末端水酸基)

合成例(3-1)で得たI型結晶構造を79重量%含む $\text{I}(\text{VdF})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{VdF})_m\text{I}$ ($n+m=8.7$) 3.0g、酢酸エチル30ml、AIBN0.33g、純水15.4ml、アリルアルコール6.10gを仕込み、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、反応系内を65℃に保ったまま5時間反応を行った。

【0344】

反応後、系内温度を25℃まで冷却し、酢酸エチルを減圧留去後、減圧濾過し反応固形物を得た。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.4gを得た。

【0345】

反応固形物を、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRにより分析したところ、 $-\text{CF}_2\text{I}$ 末端由来の -38 ppm 付近のピークの大幅な消失が ^{19}F -NMRにより確認され、付加したアリルアルコール由来のピークが $4.4\sim 3.5\text{ ppm}$ と $4.0\sim 3.7\text{ ppm}$ に ^1H -NMRより観測された。

【0346】

このことから、反応固形物はVdF重合体のアリルアルコール付加体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は90%であった。

【0347】

ついで、得られたVdF重合体のアリルアルコール付加体6g、酢酸エチル30ml、酸化白金0.13g、トリエチルアミン7.8g、酢酸19.4gをバルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた200ml容のステンレススチール製オートクレーブに入れ、系内をチッ素ガスで充分置換した。系内を減圧にした後、バルブから水素ガスを系内圧が0.5MPaGになるまで仕込み、系内圧0.5MPaGで25℃に維持しながら、水素ガスを連続供給し5時間反応を行った。

【0348】

反応後、未反応水素ガスを放出し減圧ろ過により酸化白金を取り除き、酢酸エチルを減圧留去した。こうして得られた反応物の酢酸溶液を純水中に投入し、反応固形物を再沈殿することにより取り出した。反応固形物をろ過した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、4.5gを得た。

【0349】

反応固形物には、付加したアリルアルコール由来の4.4~3.5ppmと4.0~3.7ppmのピークがほぼ消失し、ヨウ素が還元されたことにより生じる3.8~3.5ppmと1.9~1.6ppmのピークが $^1\text{H-NMR}$ より観測された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は92%であった。

【0350】

この水酸基末端VdF重合体についてIR分析および粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造を79重量%含むVdF重合体であることが観測され、水酸基を両末端に有するVdF重合体であることを確認した。

【0351】

合成例10（両末端メルカプト基）

合成例(3-1)で得たI型結晶構造を79重量%含むI(VdF)_n(CF₂CF₂)₂(VdF)_mI(n+m=8.7)3g、酢酸エチル30g、AIBN0.094gを加え、系内をチッ素ガスで充分置換したバルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた300ml容のステンレススチール製オートクレーブに、系内温度は25℃のまま、減圧にし、65℃まで昇温の後、エチレンガスを系内圧が0.7MPaGになるまで仕込み、系内圧0.7MPaG、系内温度65℃を維持しながら、エチレンガスを連続供給し5時間反応を行った。

【0352】

反応後、系内温度を25℃まで冷却し、未反応物のエチレンガスを放出した後、系中の酢酸エチル溶液をヘキサン中に投入し、析出した反応固形物をろ過により取り出した。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.5gを得た。

【0353】

この反応固形物を、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ により分析したところ、-CF₂I末端由来の-38ppm付近のピークの大幅な消失が $^{19}\text{F-NMR}$ により確認され、付加したエチレン由来のピークが3.4~3.2ppmと2.8~2.6ppmに $^1\text{H-NMR}$ より観測された。

【0354】

このことから反応固形物はVdF重合体エチレン付加体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は97%であった。

【0355】

ついで、得られたVdF重合体エチレン付加体3g、N、N-ジメチルチオホルムアミド13.3g、DMF15mlを環流冷却器、温度計を備えた50ml三ツ口フラスコに仕込み、系内を窒素置換したあと、系内を70℃に加熱し3時間反応を行った。

【0356】

反応後、系内温度を25℃まで冷却し、1Mの重曹水20mlを加えて30分間攪拌し

た。その後系内に酢酸を加えて酸性にし、一規定塩酸 100 ml 中に反応物の溶液を投入して亜鉛粉末をろ過により除いた後、反応物の溶液を純水中に投入し、反応固形物を再沈殿することにより取り出した。反応固形物をろ過した後、デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、2.4 g を得た。

【0357】

反応固形物では、 $^1\text{H-NMR}$ により分析したところ、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 由来の 3.4 ~ 3.2 ppm のピークが消失し、代わりに $-\text{SH}$ 由来の 1.6 ~ 1.5 ppm、末端の $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 由来の 2.8 ~ 2.6 ppm と 2.5 ~ 2.3 ppm のピークが観測された。

【0358】

このことから、反応固形物は末端にメルカプト基をもつ VdF 重合体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は 93% であった。

【0359】

このメルカプト基末端 VdF 重合体について IR 分析および粉末 X 線回折分析を行なったところ、I 型結晶構造を 79 重量% 含む VdF 重合体であることが観測され、このことから、メルカプト基を両末端に有する VdF 重合体であることを確認した。

【0360】

合成例 11 (両末端アクリロイル基)

合成例 9 で得た I 型結晶構造を 79 重量% 含む水酸基を両末端に有する VdF 重合体 1.35 g、ピリジン 0.34 g、脱水 THF 20 ml を環流冷却器、温度計を備えた 50 ml 三ツ口フラスコに仕込み、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、反応系内を 30℃ に保ったままアクリル酸クロライド 2.62 g を滴下し、3 時間反応を行った。

【0361】

反応終了後、1M-重曹水中にフラスコ内容物を投じ、再沈殿によって反応固形物を得た。デシケーター内で反応固形物を恒量になるまで真空乾燥し、1.0 g を得た。

【0362】

反応固形物を、 $^1\text{H-NMR}$ により分析したところ付加したアクリル部位の二重結合由来の 6.3 ~ 5.5 ppm のピークが観測された。

【0363】

このことから、反応固形物は両末端にアクリロイル基 ($-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$) をもつ VdF 重合体であることが確認された。このとき $^1\text{H-NMR}$ より求められた末端変性率は 90% であった。

【0364】

また、IR 分析の結果から反応前後において I 型結晶構造を 79 重量% 含むことが確認され結晶構造に変化がないことがわかった。

【0365】

合成例 12 (末端アクリル変性オリゴマー付加物)

環流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた 10 ml 三ツ口フラスコに、 $\text{CF}_3(\text{VdF})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ を 400 mg、ベンゼンを 5 ml、AIBN を 24 mg 仕込み、ドライアイス/メタノール溶液で冷却しながら、系内をチッ素ガスで充分置換した。その後、反応系内を 65℃ に保ったまま 23 時間反応を行った。

【0366】

反応後、系内温度を 25℃ まで冷却し、反応物のベンゼン溶液を恒量になるまで真空乾燥した後、反応固形物を得た。

【0367】

反応固形物は、 $^1\text{H-NMR}$ により分析したところ、末端アクリル部位の二重結合由来の 6.3 ~ 5.5 ppm のピークがほぼ消失した。また GPC での測定により高分子量体が生成していることが確認された ($M_n = 8000$ 、 $M_w = 8300$)。

【0368】

このことからフッ化ビニリデンオリゴマー末端アクリル体同士が付加反応により重合していることが確認された。このとき¹H-NMRより求められた重合率は84%であった。

【0369】

この反応固形物をリサイクルGPCにより高分子量体のみを取り出し、スピンコートにより、Si基板上に薄膜を形成した。得られた薄膜の粉末X線回折分析を行なったところ、I型結晶構造に特徴的なピークのみが観測され、全I型結晶構造であることを確認した(図13参照)。

【0370】

実施例1 (機能性官能基末端I型結晶構造のVdF重合体の薄膜のスピンコート法での製造)

シリコン基板上に合成例5, 6, 7, 8, 10, 11でそれぞれ合成した機能性官能基末端I型結晶構造のVdF重合体をMEKに溶解させて10重量%のMEK溶液とし、スピンコート法により回転速度2000rpmで薄膜を形成し、ついでデシケーター内で溶媒を留去して膜厚2~3μmの全I型結晶構造のVdF重合体薄膜を形成した。

【0371】

スピンコートは、つぎの条件と装置で行なった。

塗布条件: 回転数: 2000rpm

装置: ミカサ(株)製のMIKASA SPINCOATER 1H-D7

【0372】

得られたVdF重合体薄膜積層体について、薄膜中のI型結晶構造を有するフッ化ビニリデン単独重合体の存在比をIR分析法により調べたところ、適用した機能性官能基末端I型結晶構造のVdF重合体と同様に、全I型であることが確認できた。

砒盤目試験(JIS K5600)により行った

【0373】

実施例2 (官能基末端I型結晶構造のVdF重合体の薄膜の真空蒸着法での製造)

合成例4で合成した全I型結晶構造の機能性官能基末端VdF重合体の粉末を用い、シリコン基板に真空蒸着法により膜厚2μmの全I型結晶構造のVdF重合体薄膜を形成した。

【0374】

真空蒸着は、つぎの条件と装置で行なった。

蒸着条件: 基板温度: 25℃

装置: 城南工業(株)製の有機薄膜形成装置

【0375】

実施例3 (自己組織化薄膜の形成)

マックステック社製の膜厚評価システム装置(TM-350/400)の水晶振動子の表面に金薄膜を真空蒸着したものに合成例5で得たメルカプト基末端VdF重合体の0.1重量%酢酸エチル溶液を塗布し、周波数をモニタリングしながら膜形成を観察した。膜厚の増加と共に周波数は低下し、自己組織化膜の形成を確認した。

【0376】

実施例4 (VdF重合体の強誘電薄膜の製造)

アルミニウム電極上に形成された合成例6で製造した全I型結晶構造の機能性官能基末端VdF重合体薄膜に、第2電極としてアルミニウムを常法により真空蒸着した。

【0377】

得られた各積層体につぎの条件で分極処理を施した。

薄膜温度: 25℃

印加電圧: 200MV/m

処理時間: 30分間

【0378】

分極処理された全I型結晶構造の官能基末端VdF重合体薄膜について電気特性を調べ

たところ、得られた D-E ヒステリシス 曲線は強誘電材料に典型的な矩形状であった。

【図面の簡単な説明】

【0379】

【図1】全 I 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図2】全 II 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図3】I 型結晶構造と II 型結晶構造の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートから I 型結晶構造と II 型結晶構造の特性吸収のピーク高さを読み取る方法の説明の図面である。

【図4】II 型結晶構造と III 型結晶構造の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートから II 型結晶構造と III 型結晶構造の特性吸収のピーク高さを読み取る方法の説明の図面である。

【図5】I 型結晶構造の含有率 $F(I)$ が判っている I 型と II 型と III 型の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートから I 型結晶構造と III 型結晶構造の特性吸収のピーク高さを読み取る方法の説明の図面である。

【図6】合成例 1 の (1-1) で得られた全 I 型結晶構造のフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図7】合成例 1 の (1-8) で得られた I 型結晶構造と III 型結晶構造の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図8】合成例 2 の (2-1) で得られた II 型結晶構造と III 型結晶構造の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図9】合成例 3 の (3-1) で得られた I 型結晶構造と II 型結晶構造の混合物からなるフッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

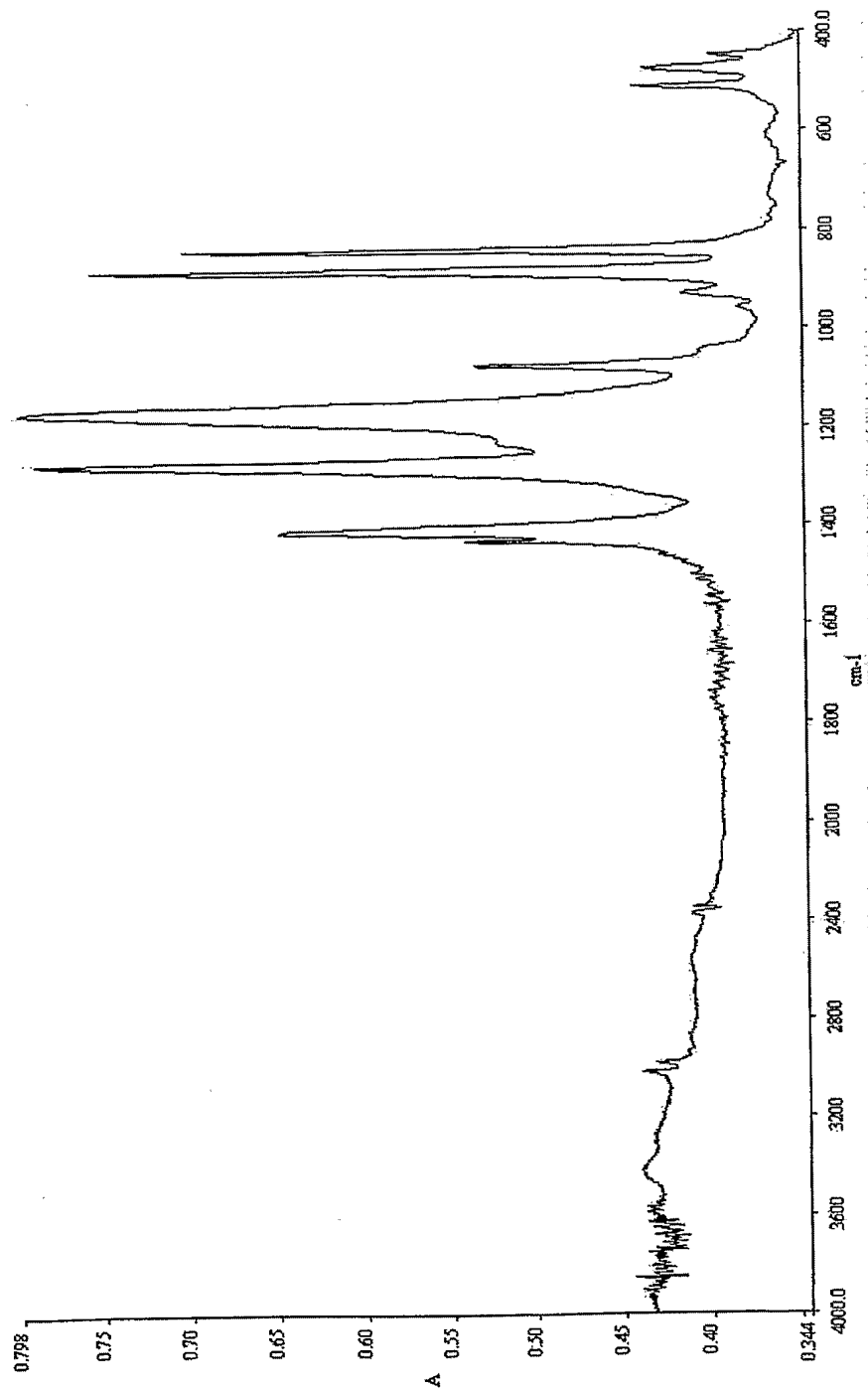
【図10】合成例 4 で得られた全 I 型結晶構造の水酸基末端フッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図11】合成例 5 で得られた全 I 型結晶構造のメルカプト基末端フッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

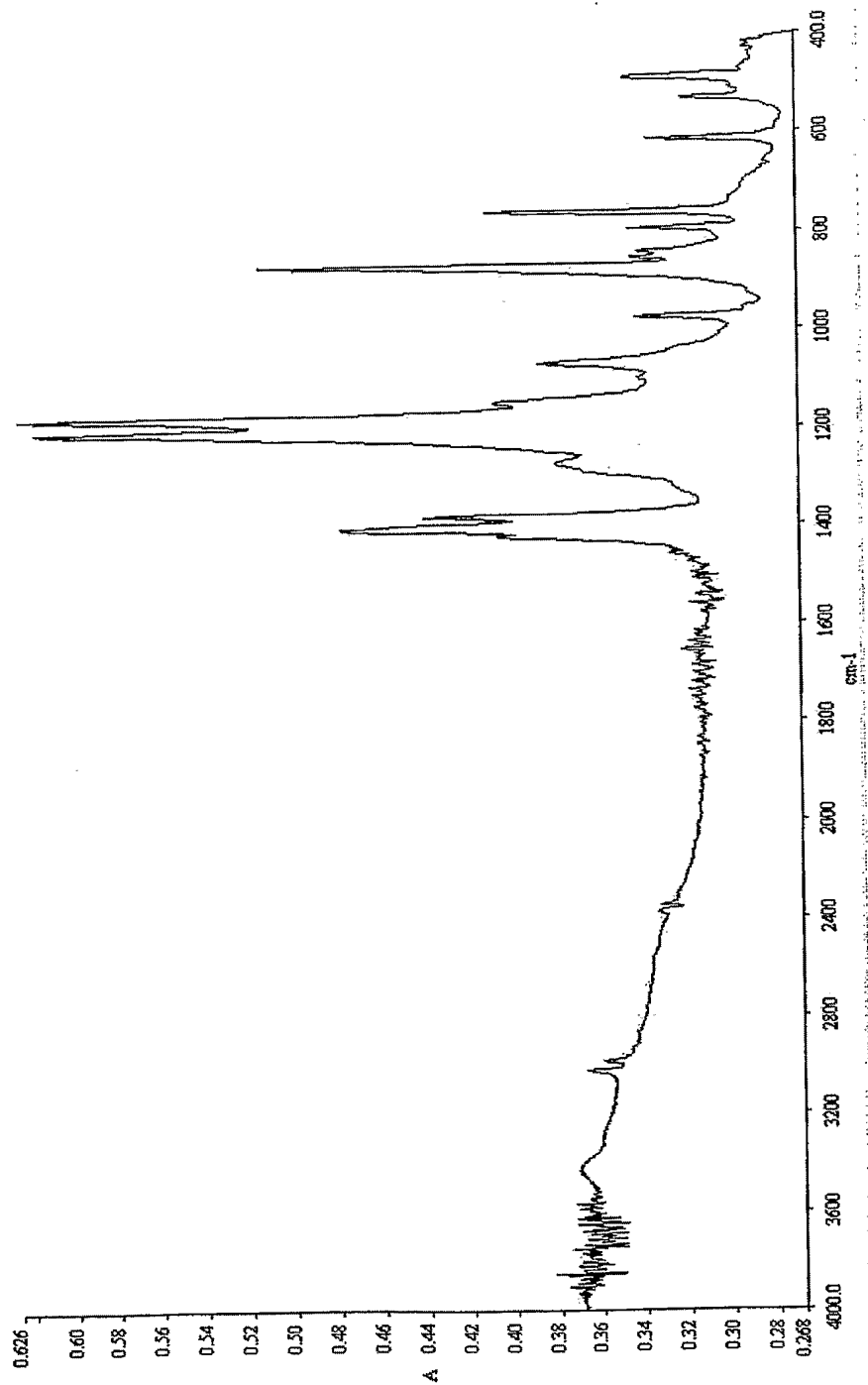
【図12】合成例 8 で得られた全 I 型結晶構造のアクリロイル基 ($-OCOCH=CH_2$) 末端フッ化ビニリデン単独重合体の IR チャートである。

【図13】合成例 12 で得られた全 I 型結晶構造のフッ化ビニリデンオリゴマー末端アクリル体同士が付加反応した重合体の IR チャートである。

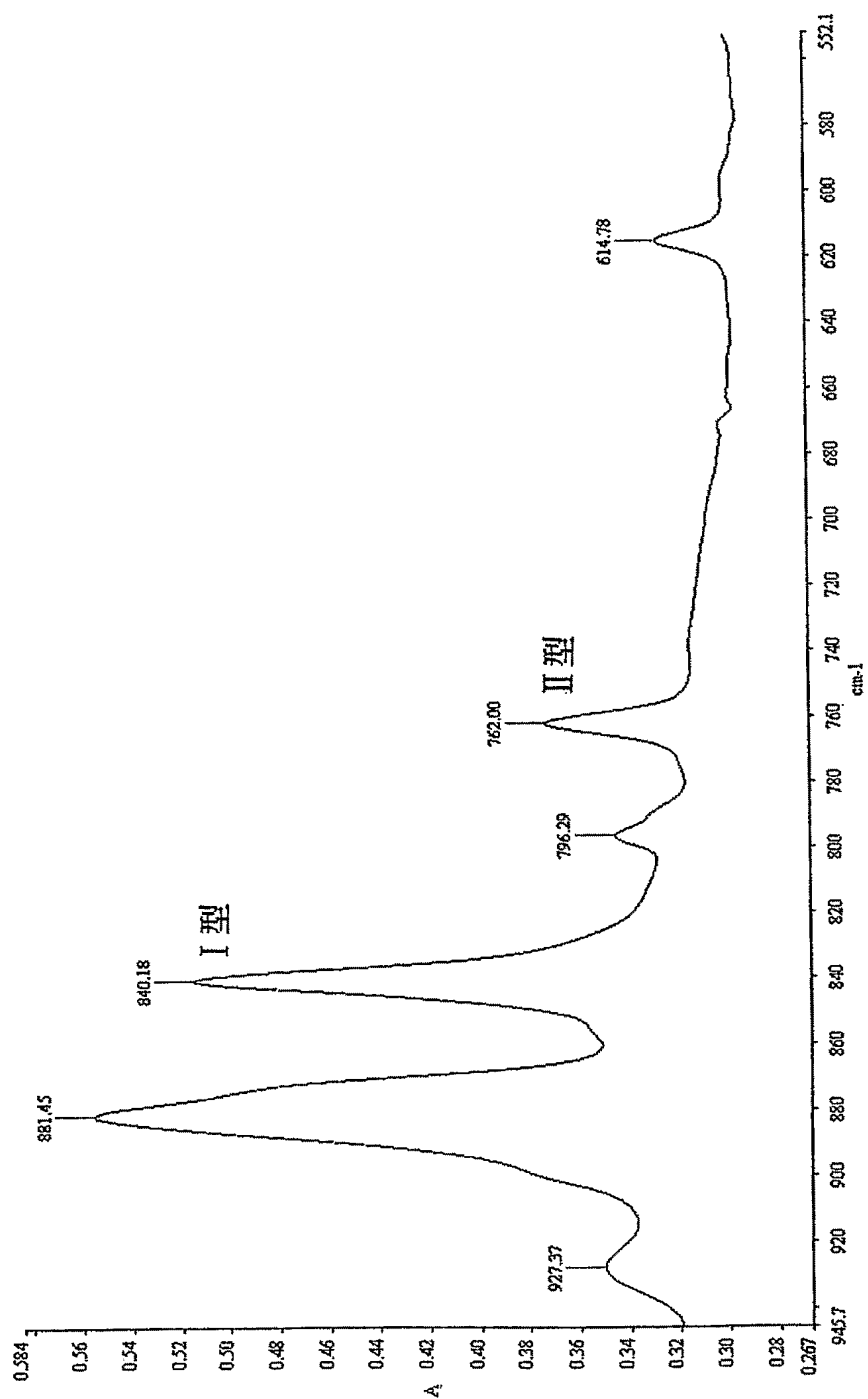
【書類名】 図面
【図 1】



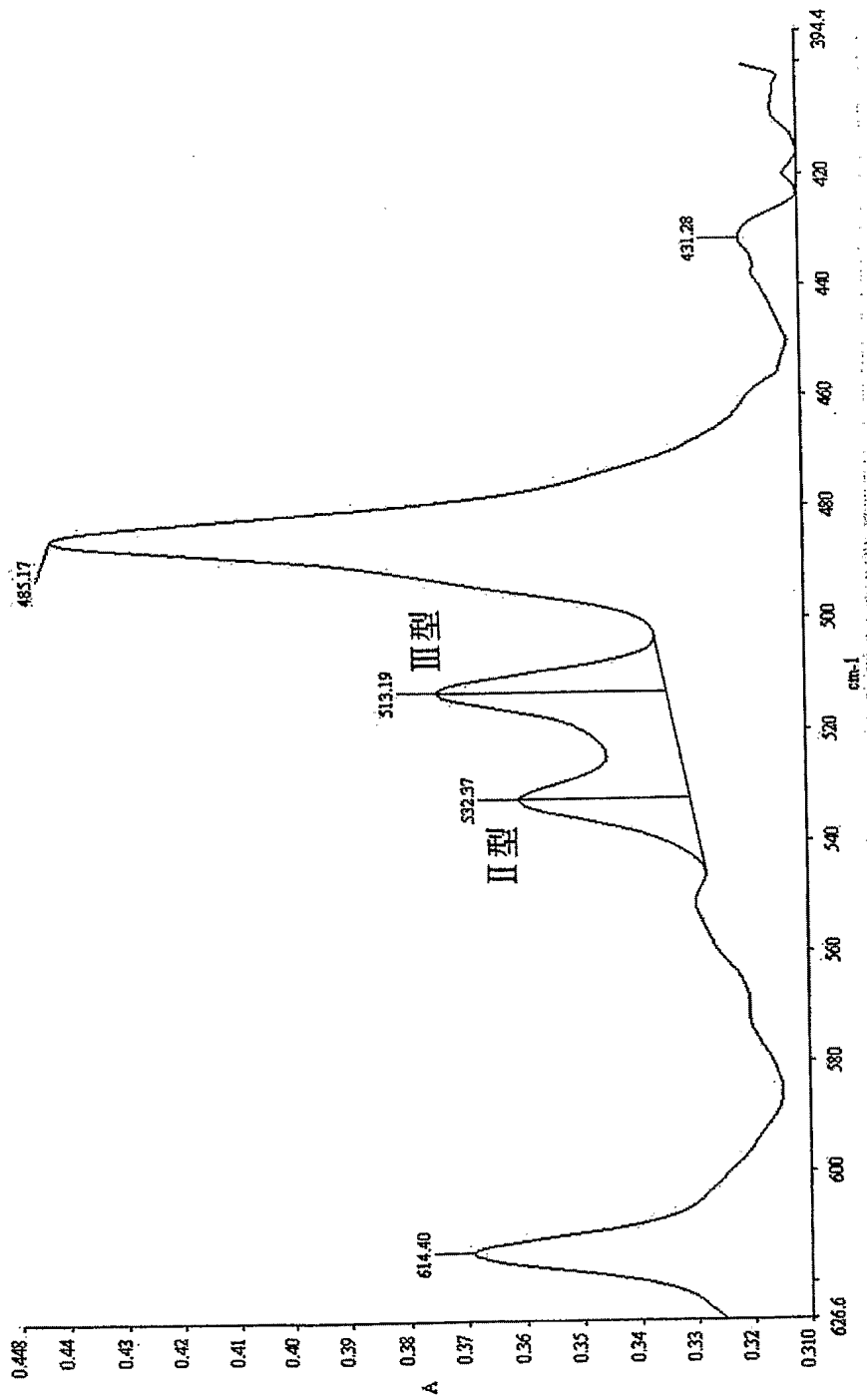
【図 2】



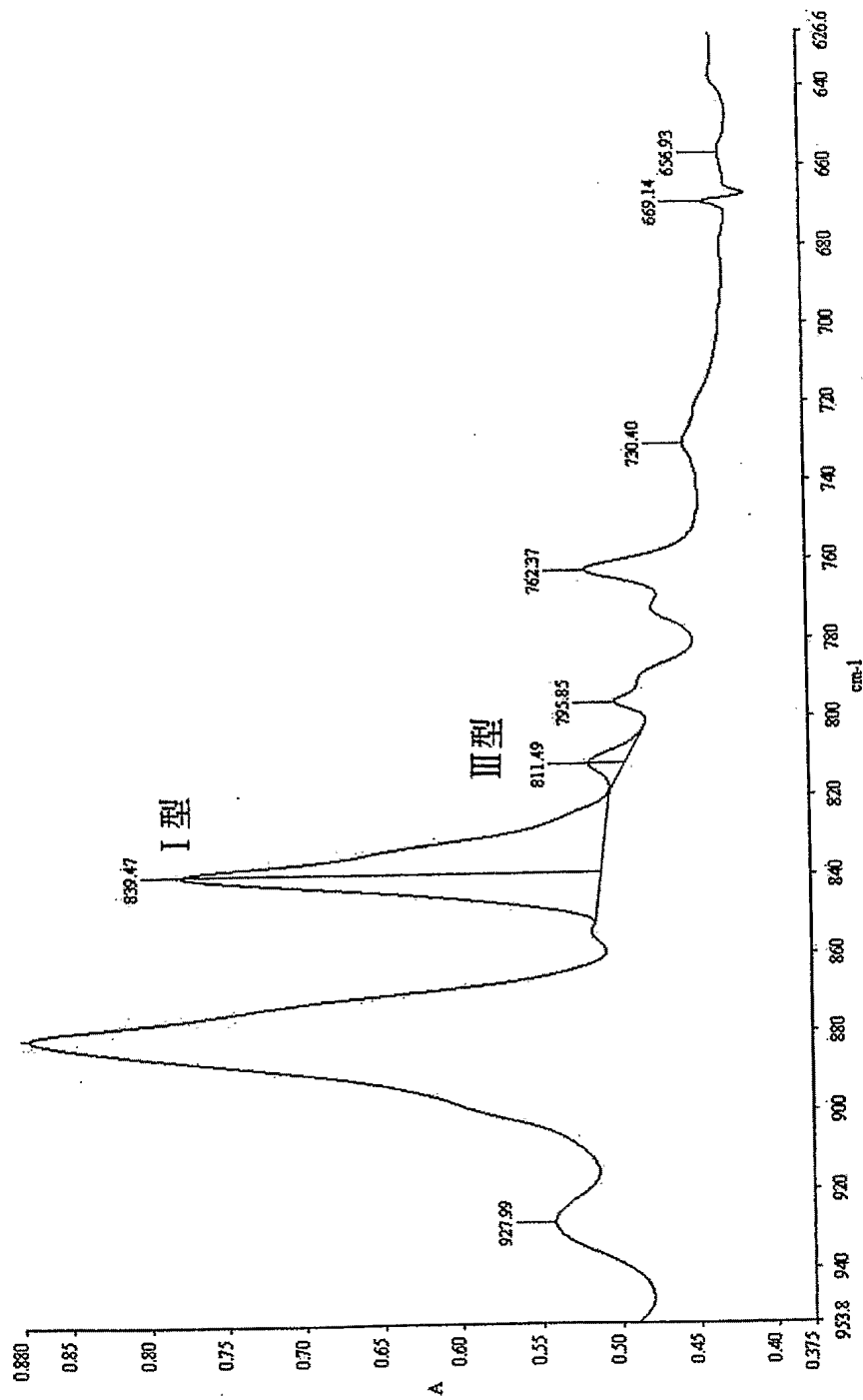
【図 3】



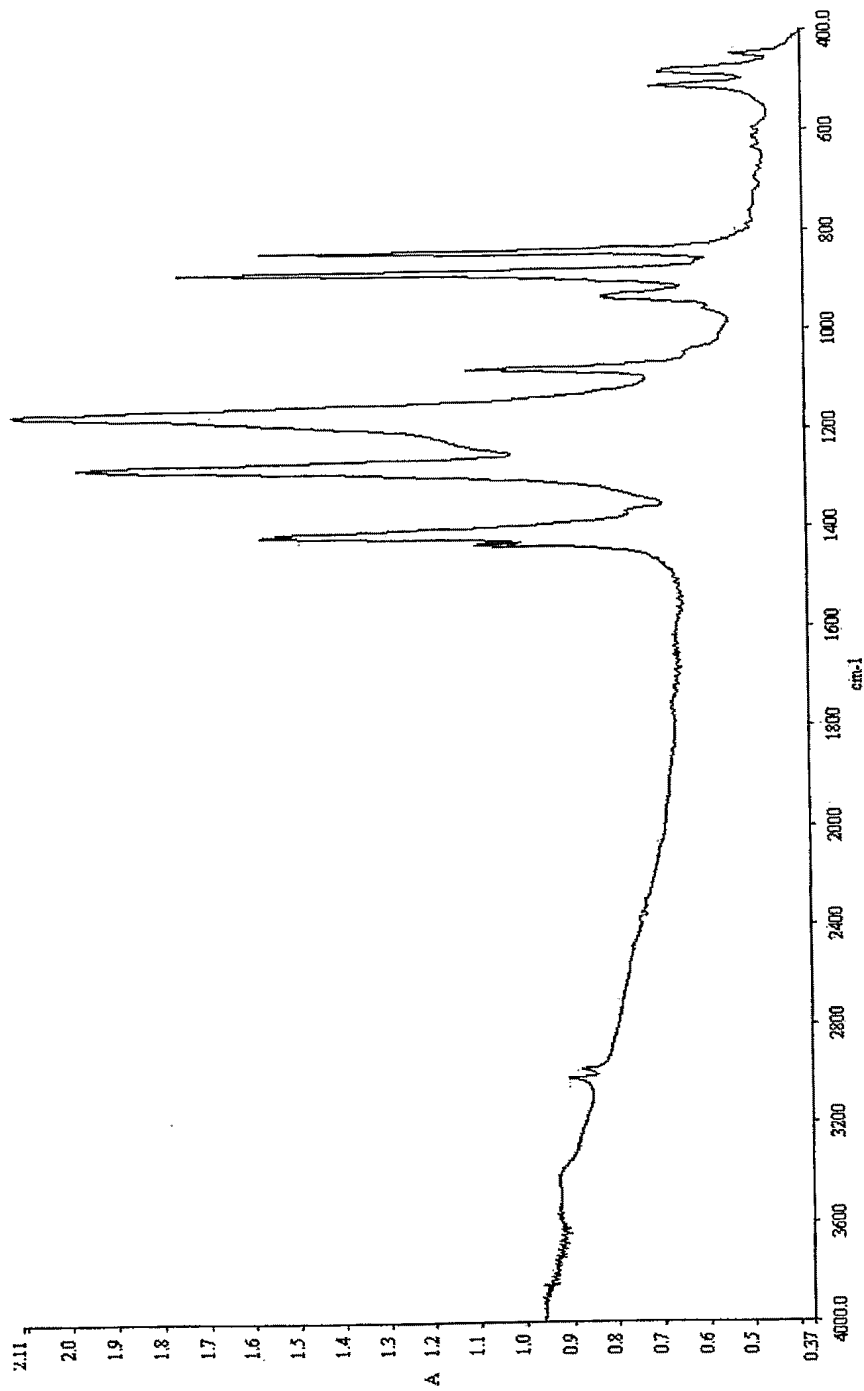
【図 4】



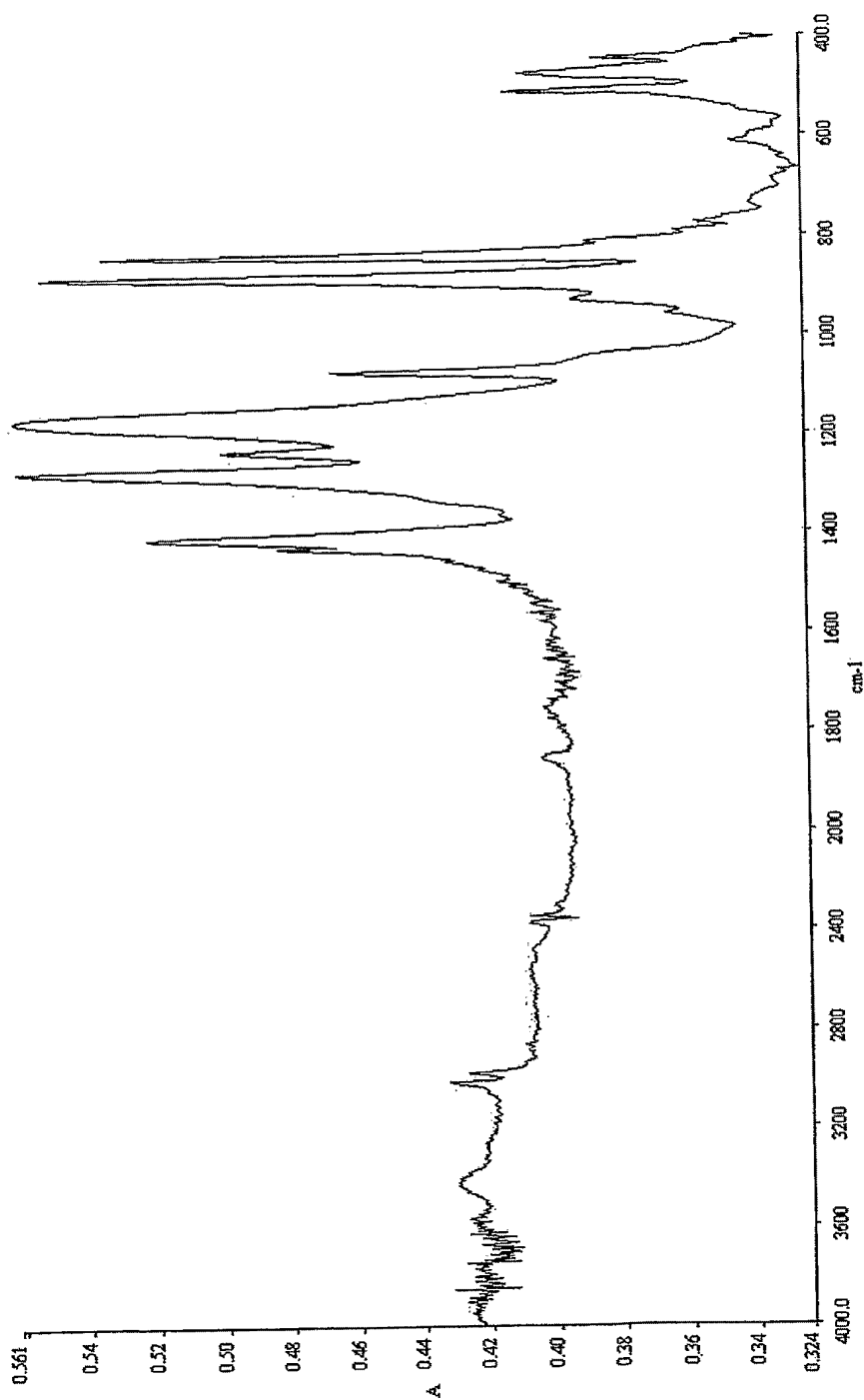
【図 5】



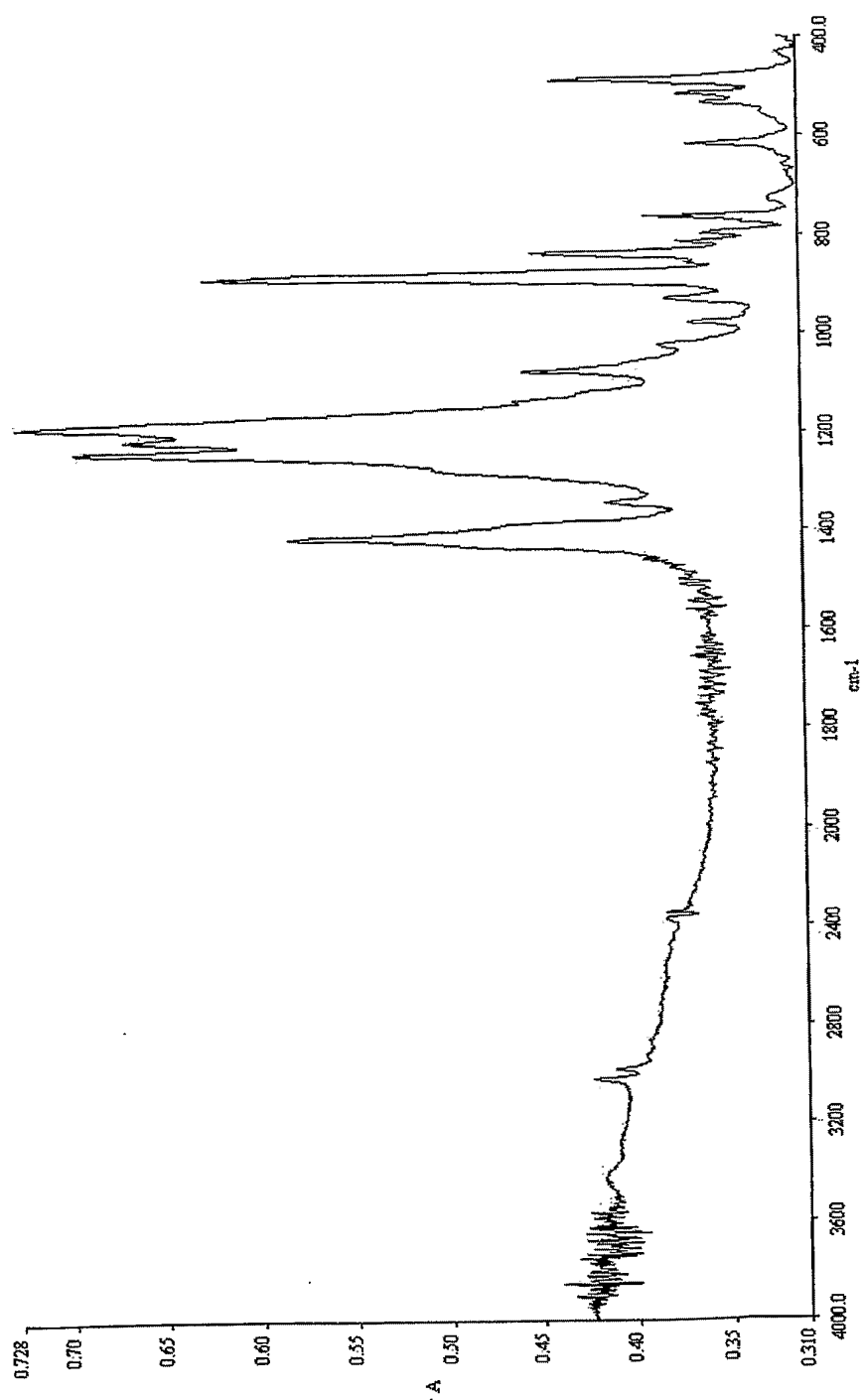
【図 6】



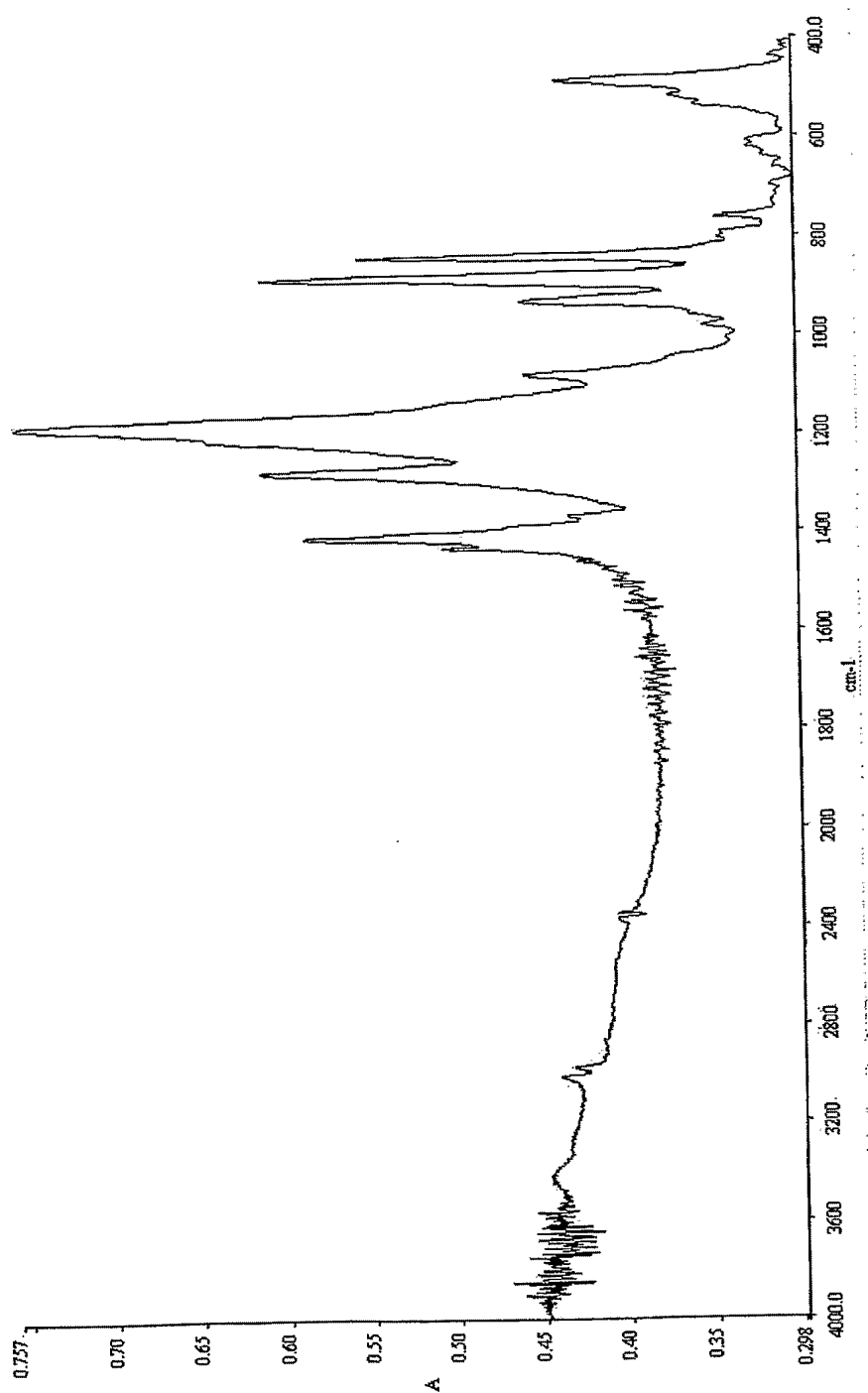
【図 7】



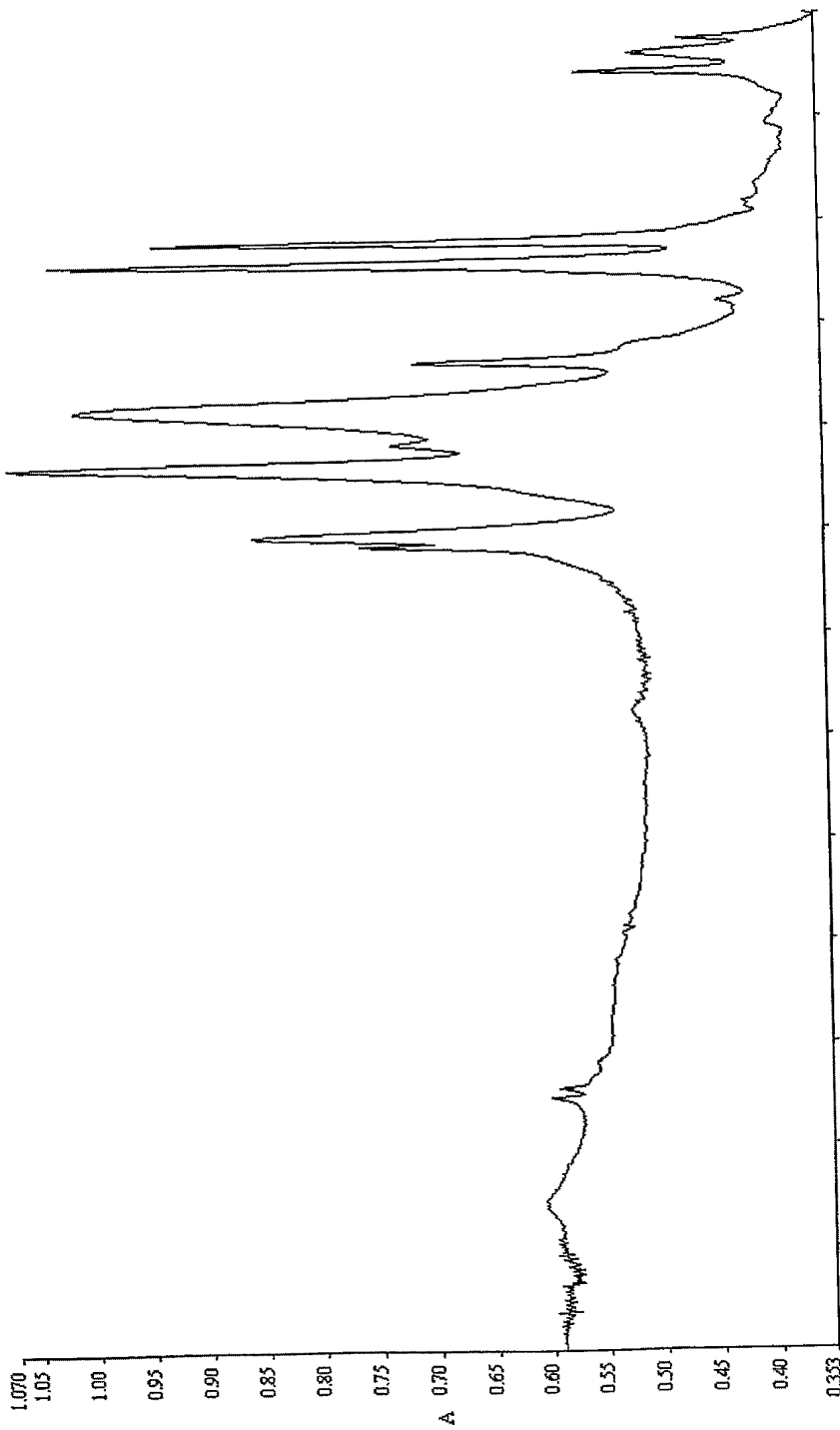
【図 8】



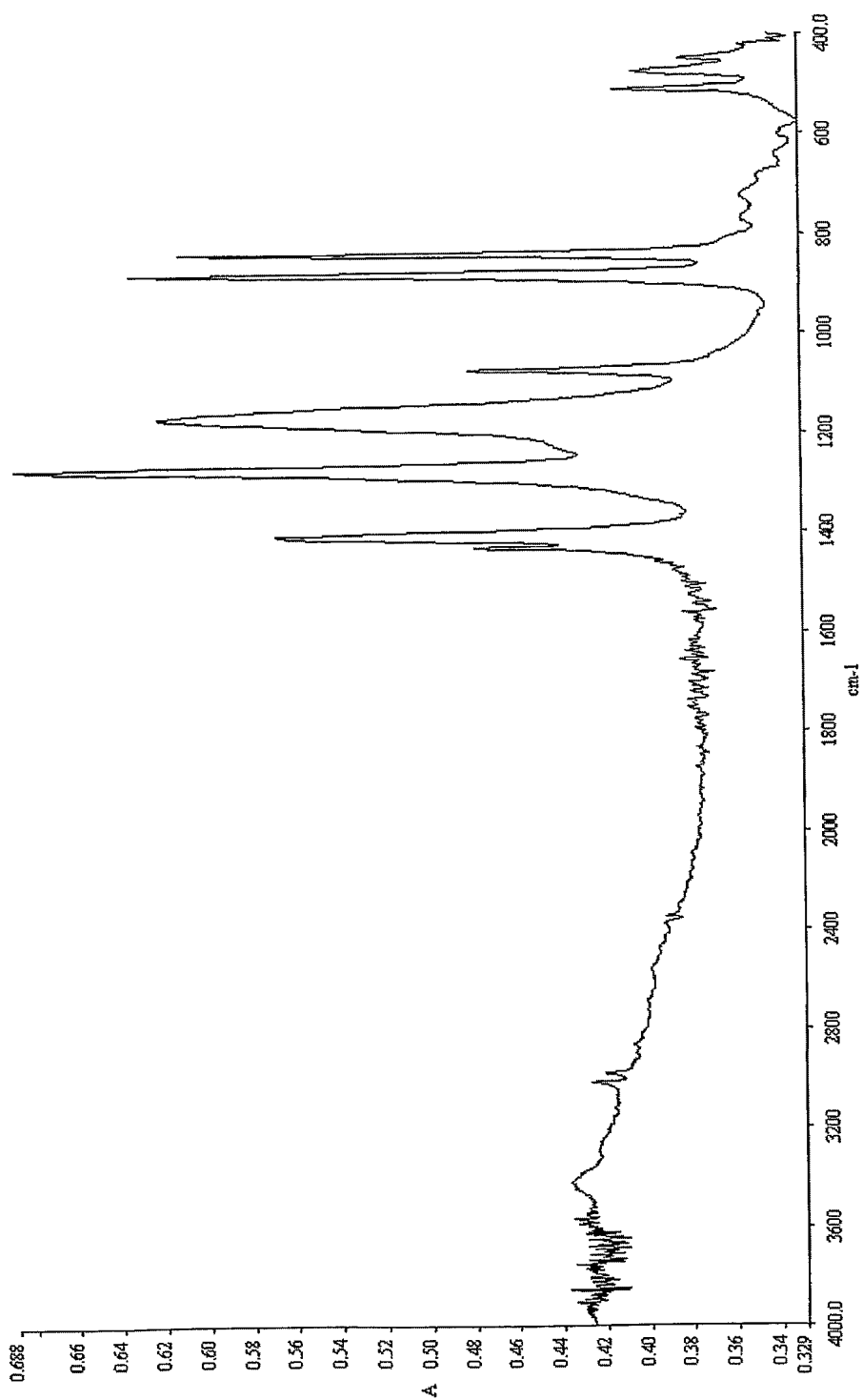
【図 9】



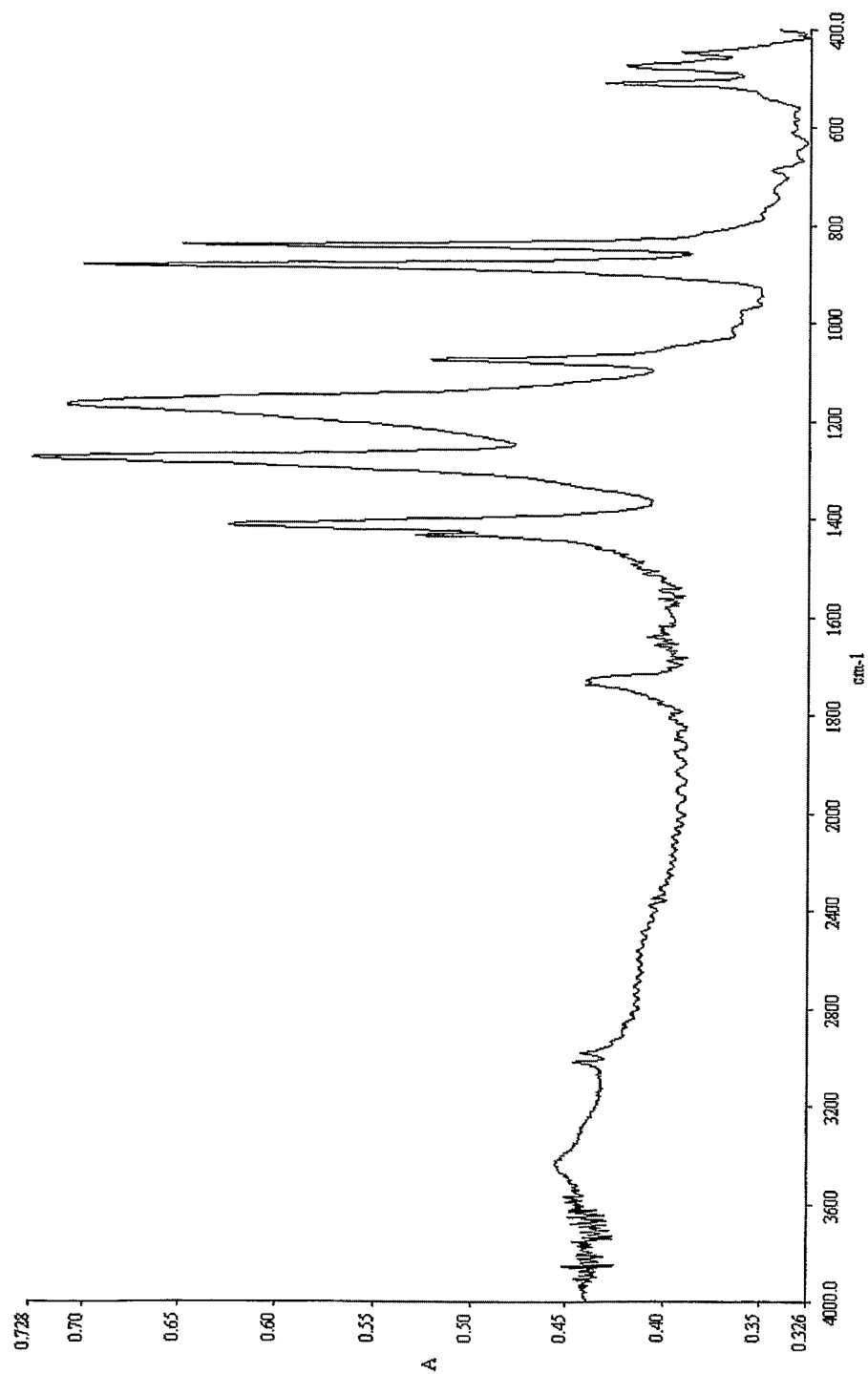
【図 10】



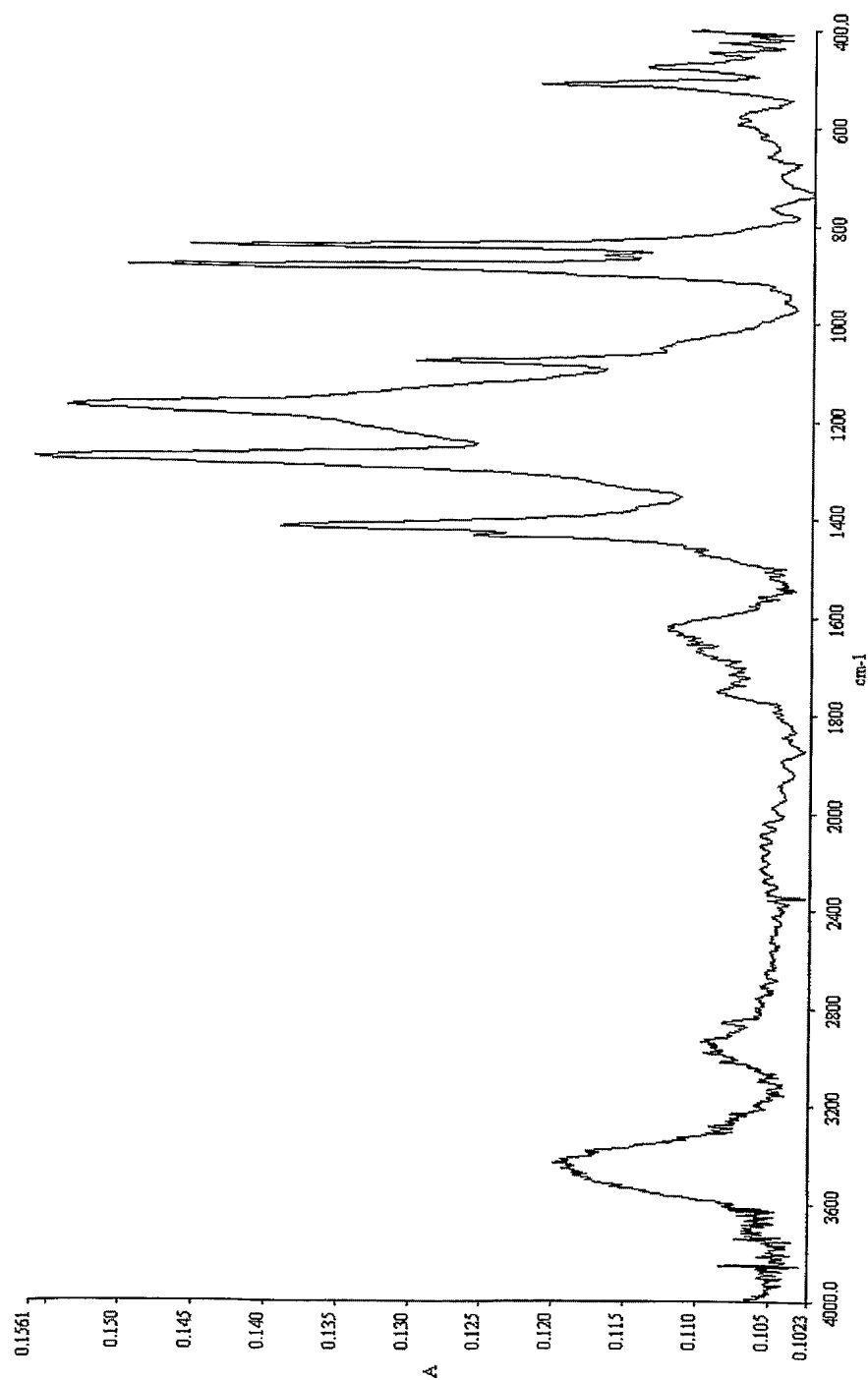
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】比較的簡便な方法（被覆条件、手法など）で、種々の基材に適用可能な I 型結晶構造の機能性官能基末端フッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法を提供する。

【解決手段】フッ化ビニリデンの単独重合体からなる薄膜の形成方法であって、式（1）： $-(R^1)_n-Y$ （1）（式中、 R^1 は2価の有機基、ただしフッ化ビニリデン単独重合体単位は含まない； n は0または1； Y は機能性官能基）で表される部位を片末端または両末端に有するフッ化ビニリデン繰返し単位を3～100有するフッ化ビニリデン単独重合体を基材に適用して、I型結晶構造を単独または主成分とするフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜を形成するフッ化ビニリデン単独重合体の薄膜の形成方法。

【選択図】図10

特願 2 0 0 4 - 2 3 1 2 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社